

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA E GEOCIÊNCIAS**  
**Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química**

**Nº 254**

**P**

**P**

**E**

**Q**



**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**Desenvolvimento de fluidos de perfuração à  
base de biodiesel de algodão e de mistura de  
óleos vegetais e gordura animal**

***GISELLE HOLANDA CANUTO***

***Orientadores:***

***Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho***

***Prof. Dr. Sérgio Lucena***

***Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva***

**Recife/PE**

**NOVEMBRO/2016**

**GISELLE HOLANDA CANUTO**

**DESENVOLVIMENTO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO À  
BASE DE BIODIESEL DE ALGODÃO E DE MISTURA DE  
ÓLEOS VEGETAIS E GORDURA ANIMAL**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química.

**Orientadores:** Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho

Prof. Dr. Sérgio Lucena

**Co-orientador:** Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva

Recife

2016

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Maria Luiza de Moura Ferreira, CRB-4 / 1469

- C235d      Canuto, Giselle Holanda.  
Desenvolvimento de fluidos de perfuração à base de biodiesel de algodão e de mistura de óleos vegetais e gordura animal / Giselle Holanda Canuto. - 2016.  
183 folhas, il.
- Orientador: Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho.  
Prof. Dr. Sérgio Lucena.  
Coorientador: Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva.  
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CTG. Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, 2016.  
Inclui Referências.
1. Engenharia Química. 2. Fluidos de perfuração. 3. Biodiesel.  
4. Reologia. 5. Estabilidade elétrica. 6. Estabilidade oxidativa.  
7. Degradação térmica. I. Lima Filho, Nelson Medeiros de (Orientador).  
II. Lucena, Sérgio (Orientador). III. Silva, Gabriel Francisco da (Coorientador). IV. Título.

**GISELLE HOLANDA CANUTO**

**DESENVOLVIMENTO DE FLUIDOS DE PERFURAÇÃO À BASE DE  
BIODIESEL DE ALGODÃO E DE MISTURA DE ÓLEOS VEGETAIS E  
GORDURA ANIMAL**

**Linha de Pesquisa: Tecnologia de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, defendida e aprovada em 07 de Novembro de 2016 pela banca examinadora constituída pelos seguintes membros:

---

Prof. Dr. Nelson Medeiros de Lima Filho/ DEQ – UFPE

---

Prof. Dr. Sergio Lucena/ DEQ – UFPE

---

Prof. Dr. Gabriel Francisco da Silva / LTA – UFS

---

Profa. Dra. Maria de Los Angeles Perez Fernandez Palha – UFPE

---

Profa. Dra. Sandra Maria Sarmiento – UFPE

---

Prof. Dr. César Augusto Moraes de Abreu – UFPE

*Este trabalho é dedicado à memória de minha mãe Gilvani Santos de Holanda, quem me ensinou a importância da educação como ferramenta de transformação de vidas.*

Sempre te amarei, Mainha!

## **AGRADECIMENTOS**

Foram muitos os que me ajudaram a concluir este trabalho. É com o maior reconhecimento e a mais profunda gratidão que agradeço:

Ao Professor Dr. Sergio Lucena, pela confiança, amizade e disposição em navegar comigo em águas desconhecidas.

Ao Professor Dr. Nelson Medeiros pela orientação e apoio.

Ao Professor Dr. Gabriel Silva, por me acolher no seu grupo de pesquisa, pelo entusiasmo e palavras de incentivo.

Ao grande amor de minha vida, Gustavo Albuquerque Canuto. Seu amor me fez superar barreiras e me desafiou a ser um ser humano melhor. Obrigada pelo maior presente que eu poderia ganhar, nosso amado filho Guilherme.

A Gabriel Sahade de Souza, meu anjo dissertativo, por toda motivação, conhecimento e amizade.

A Dayana Santiago Bayma, pelo transporte do biodiesel e por almoçar com Gabriel de vez em quando.

A Carla Corina Porto, por toda a ajuda, dedicação à pesquisa e garra. Esta dissertação não é apenas minha, sendo fruto de nosso trabalho.

A James Correia de Melo (CETENE) pela disponibilização do biodiesel de algodão.

A Petrobras Biocombustíveis pela disponibilização do biodiesel de mistura de biomassa.

Aos amigos da Petrobras, pela amizade e troca de informação. Especial agradecimento a Flávia Camanzi Cruz, pelo conhecimento e generosidade.

A Yrthâmnio Albuquerque, meu amigo, irmão, compadre, conselheiro, confidente, tradutor e terapeuta.

As melhores amigas que uma pessoa poderia pedir: Conceição Aquino, Isiana Cardoso e Maria Alice Barbosa, minha vida seria mais alegre se eu pudesse ver vocês com mais frequência.

A Bethania Valença, por todo apoio na última etapa dessa longa jornada.

A Priscila Cintia Macedo da Silva, pelo profissionalismo e por sempre tentar ajudar todos os alunos do PPGEQ.

Ao Programa de Pós Graduação em Engenharia Química da Universidade Federal de Pernambuco, pela oportunidade de desenvolver o trabalho.

A todos que colocaram barreiras para a conclusão dessa pesquisa. Isso me fez trabalhar mais arduamente, contribuindo para meu crescimento profissional e pessoal.

It has to start somewhere  
It has to start sometime  
What better place than here  
What better time than now

(Rage Against the Machine)

## RESUMO

Fluidos de perfuração são usados nas atividades de exploração e produção de petróleo, sendo decisivos para garantir a segurança e a produtividade do poço. Os fluidos não aquosos utilizados no Brasil são à base de n-parafina e olefinas internas. Alternativamente, há diversos estudos utilizando-se fluidos a base de biodiesel, que são atóxicos e biodegradáveis em condições anaeróbicas. Neste trabalho, formularam-se fluidos de perfuração a partir de duas bases orgânicas, uma base de biodiesel de uma mistura de biomassas, constituído de óleos vegetais e animal na proporção, soja (30%), algodão (30%) e sebo bovino (40%); e outro a base de biodiesel de algodão puro. Utilizou-se um planejamento fatorial  $2^4$ , com três repetições no ponto central, onde se determinou a influência da concentração de emulsificante, saponificante, cloreto de sódio e diferentes proporções óleo/água nas propriedades reológicas e na estabilidade elétrica dos dois tipos de fluido. Além disso, realizou-se a caracterização do perfil de estabilidade térmica, como também a avaliação da resistência dos fluidos à oxidação. Os fluidos estudados apresentaram uma boa estabilidade elétrica e termo-oxidativa, além de propriedades reológicas e tixotrópicas satisfatórias. Para a faixa de trabalho avaliada, os melhores resultados foram obtidos com razão óleo-água 70/30, concentração de emulsificante 5 lb/bbl ( $14,3 \text{ kg/m}^3$ ) e concentração de saponificante de 6 lb/bbl ( $17,1 \text{ kg/m}^3$ ). Concluiu-se que tanto o biodiesel de mistura de biomassas quanto o biodiesel de óleo de algodão são bases promissoras para fluidos de perfuração não-aquosos, sendo o biodiesel de algodão a melhor opção entre ambos, pois o mesmo possui em sua composição predominância de ésteres insaturados de cadeia curta, que conferem valores menores nas propriedades reológicas e tixotrópicas dos fluidos, evitando assim fluidos com viscosidade e forças géis excessivamente elevadas.

**PALAVRAS CHAVE:** Fluidos de perfuração. Biodiesel. Reologia. Estabilidade elétrica. Estabilidade oxidativa. Degradação térmica.

## ABSTRACT

Drilling fluids are used in the oil exploration and production activities, which are decisive to ensure the safety and productivity of the well. The non-aqueous fluids used in Brazil are based on n-paraffin and internal olefins. Alternatively, there are several studies using biodiesel-based fluids, which are non-toxic and biodegradable under anaerobic conditions. In this work, biodiesel based drilling fluids in a mixture of biomass were formulated consisting of animal and vegetable oil in the following proportion: soybean (30%), cotton (30%), and bovine fat (40%); and another one made of pure cotton biodiesel base. A 2<sup>4</sup> factorial experimental preparation was done, with three repetitions at the central point where the influence of the concentration of emulsifier, lime, sodium chloride, and different oil/water ratios in the rheological properties and electrical stability of two types of fluid was determined. In addition, the characterization of the thermal stability was carried out, as well as, the evaluation of resistance of the fluids prepared for oxidation. The studied fluids showed good electrical stability and thermo-oxidation, besides satisfactory rheological and thixotropic properties. For the working range evaluated, the best results were obtained with oil-water ratio 70/30, emulsifier concentration of 5 lb/bbl (14,3 kg/m<sup>3</sup>) and lime concentration of 6 lb/bbl (17,1 kg/m<sup>3</sup>). It was concluded that both the biomass mixture biodiesel and cotton biodiesel are promising basis for non-aqueous drilling fluids. It makes the cotton biodiesel the best choice between them, once it has in its composition predominance of short chain unsaturated esters. It also gives lower values in the rheological and thixotropic properties of the fluid, thus preventing fluids with excessively high viscosity and gel strength.

**KEYWORDS:** Drilling fluids. Biodiesel. Rheology. Electrical stability. Oxidative stability. Thermal degradation.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	– Sistema de circulação do fluido de perfuração_____	32
Figura 2	– Mecanismo de redução da permeabilidade causado pelos argilominerais em meio poroso: (A) migração de finos; (B) inchamento da argila; (C) migração de finos induzida pelo inchamento de argilominerais_____	36
Figura 3	– Classificação dos fluidos de perfuração_____	39
Figura 4	– Resposta de um fluido tixotrópico gelificado em um experimento de inicialização_____	48
Figura 5	– Curvas de viscosidade (a) e de tensão (b) em função da taxa de cisalhamento para fluidos newtonianos_____	57
Figura 6	– Classificação geral de fluidos segundo o seu comportamento reológico_____	59
Figura 7	– Curvas de viscosidade (a) e de tensão (b) em função da taxa de cisalhamento para fluidos de potência_____	60
Figura 8	– Curvas de viscosidade (a) e de tensão (b) em função da taxa de cisalhamento para fluidos binghamianos_____	62
Figura 9	– Curvas tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para fluidos com propriedades reológicas independentes do tempo_____	64
Figura 10	– Curvas tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para fluidos dependentes do tempo (b) Comportamento da viscosidade do fluido a uma taxa de cisalhamento constante_____	66
Figura 11	– Fotomicrografia de uma emulsão de água-em-óleo_____	68
Figura 12	– Fotomicrografia de uma emulsão de óleo-em-água_____	68
Figura 13	– Fotomicrografia de uma emulsão de água-em-óleo-em-água_____	69
Figura 14	– Mudança no padrão de fluxo da dispersão_____	71
Figura 15	– Mecanismos de desestabilização de emulsões_____	72
Figura 16	– Estrutura de um emulsificante_____	74
Figura 17	– Arranjo do emulsificante ao redor de uma gotícula de água_____	74

Figura 18	– Fotomicrografia de uma emulsão mostrando a presença de sólidos finos_____	75
Figura 19	– Efeito do aumento de água numa emulsão água em óleo_____	76
Figura 20	– Hidrólise de um triglicerídeo_____	78
Figura 21	– Representação estrutural de: triglicerídeo (1), ácido graxo (2) e glicerol (3)_____	78
Figura 22	– Transesterificação de um triglicerídeo_____	80
Figura 23	– Viscosidade cinemática dos ésteres metílicos derivados de diferentes ácidos graxos_____	81
Figura 24	– (a) Foto de um viscosímetro Fann 35A; (b) Esquema de medição das propriedades reológicas do Fann 35A_____	90
Figura 25	– Medidor de estabilidade elétrica_____	93
Figura 26	– Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial DSC com fluxo de calor_____	94
Figura 27	– (a) DSC-60 Shimadzu; (b) Esquema de funcionamento do calorímetro de varredura diferencial DSC-60_____	94
Figura 28	– Medidor de estabilidade oxidativa Rancimat 873 Metrohm (b) Representação esquemática da análise no Rancimat 873_____	95
Figura 29	– Viscosidade plástica dos fluidos produzidos com $B_{\text{algodão}}$ _____	98
Figura 30	– Valores previstos <i>versus</i> observados para a viscosidade plástica dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ _____	100
Figura 31	– Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento da viscosidade plástica dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ _____	100
Figura 32	– Superfície de resposta para a viscosidade plástica em função do emulsificante e salinidade dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ _____	102
Figura 33	– Superfície de resposta para a viscosidade plástica em função do emulsificante e razão óleo-água dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ _____	102
Figura 34	– Limite de escoamento dos fluidos produzidos com $B_{\text{algodão}}$ _____	104
Figura 35	– Valores previstos <i>versus</i> observados para o limite de escoamento dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ _____	106

Figura 36	– Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento do limite de escoamento dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$	108
Figura 37	– Superfície de resposta para o limite de escoamento em função do saponificante e razão óleo-água dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$	108
Figura 38	– Gel inicial dos fluidos produzidos com $B_{\text{algodão}}$	111
Figura 39	– Gel final dos fluidos produzidos com $B_{\text{algodão}}$	112
Figura 40	– Valores previstos <i>versus</i> observados para o gel final dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$	114
Figura 41	– Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento do gel final dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$	115
Figura 42	– Superfície de resposta para a força gel final em função da razão óleo-água e emulsificante dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$	115
Figura 43	– Superfície de resposta para a força gel final em função da razão óleo-água e salinidade dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$	116
Figura 44	– Superfície de resposta para a força gel final em função do emulsificante e salinidade dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$	116
Figura 45	– Estabilidade elétrica dos fluidos produzidos com $B_{\text{algodão}}$	120
Figura 46	– Valores previstos <i>versus</i> observados para a estabilidade elétrica dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$	122
Figura 47	– Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento da estabilidade elétrica dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$	123
Figura 48	– Superfície de resposta para a estabilidade elétrica em função do emulsificante e razão óleo-água dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$	123

Figura 49	– Curvas TG dos fluidos dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ (aquecimento de 25 a 600 °C)	125
Figura 50	– Curvas DTG dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ (aquecimento de 25 a 600 °C)	126
Figura 51	– Curvas de estabilidade oxidativa dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ (F1 a F10)	129
Figura 52	– Curvas de estabilidade oxidativa dos fluidos preparados com preparados com $B_{\text{algodão}}$ (F11 a F19)	129
Figura 53	– Viscosidade plástica dos fluidos produzidos com $B_{\text{biomassa}}$	132
Figura 54	– Valores previstos <i>versus</i> observados para a viscosidade plástica dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$	134
Figura 55	– Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento da viscosidade plástica dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$	134
Figura 56	– Superfície de resposta para a viscosidade plástica em função da razão óleo-água e emulsificante dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$	135
Figura 57	– Superfície de resposta para a viscosidade plástica em função da razão óleo-água e saponificante dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$	136
Figura 58	– Limite de escoamento dos fluidos produzidos com $B_{\text{biomassa}}$	137
Figura 59	– Valores previstos <i>versus</i> observados para o limite de escoamento dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$	139
Figura 60	– Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento do limite de escoamento dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$	139
Figura 61	– Superfície de resposta para o limite de escoamento em função do saponificante e razão óleo-água dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$	140
Figura 62	– Superfície de resposta para o limite de escoamento em função da razão óleo-água e emulsificante dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$	141
Figura 63	– Gel inicial dos fluidos produzidos com $B_{\text{biomassa}}$	142

Figura 64	– Gel final dos fluidos produzidos com $B_{\text{biomassa}}$ _____	143
Figura 65	– Valores previstos <i>versus</i> observados para a força gel inicial dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	146
Figura 66	– Valores previstos <i>versus</i> observados para a força gel final dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	146
Figura 67	– Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento da força gel inicial dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	147
Figura 68	– Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento da força gel final dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	147
Figura 69	– Gel final dos fluidos produzidos com $B_{\text{biomassa}}$ _____	150
Figura 70	– Valores previstos <i>versus</i> observados para a estabilidade elétrica dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	152
Figura 71	– Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento da estabilidade elétrica dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	152
Figura 72	– Superfície de resposta para a estabilidade elétrica em função do saponificante e razão óleo-água dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	153
Figura 73	– Curvas TG dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ (aquecimento de 25 a 1000 °C F1 a F10 e aquecimento de 25 a 600 °C F11 a F19)_____	155
Figura 74	– Curvas DTG dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ (aquecimento de 25 a 1000 °C F1 a F10 e aquecimento de 25 a 600 °C F11 a F19)_____	156
Figura 75	– Curvas de estabilidade oxidativa dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ (F1 a F10)_____	159
Figura 76	– Curvas de estabilidade oxidativa dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ (F11 a F19)_____	159
Figura 77	– Viscosidade plástica dos fluidos a base de $B_{\text{algodão}}$ e $B_{\text{biomassa}}$ _____	161
Figura 78	– Limite de escoamento dos fluidos a base de $B_{\text{algodão}}$ e $B_{\text{biomassa}}$ _____	164
Figura 79	– Estabilidade dos fluidos a base de $B_{\text{algodão}}$ e $B_{\text{biomassa}}$ _____	165

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Principais bases orgânicas de fluidos de perfuração não aquoso_____	43
Tabela 2	– Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras_____	79
Tabela 3	– Valores desejáveis para as propriedades do fluido de perfuração_____	83
Tabela 4	– Composição do fluido de perfuração _____	86
Tabela 5	– Níveis para as variáveis estudadas_____	87
Tabela 6	– Matriz de planejamento fatorial $2^4$ , com três repetições no ponto central_____	88
Tabela 7	– Propriedades reológicas, tixotrópicas e estabilidade elétrica dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ _____	97
Tabela 8	– Análise de variância (ANOVA) para a viscosidade plástica dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ _____	99
Tabela 9	– Análise de variância (ANOVA) para o limite de escoamento dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ _____	105
Tabela 10	– Análise de variância (ANOVA) para a força gel final dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ _____	112
Tabela 11	– Gelificação dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ _____	117
Tabela 12	– Análise de variância (ANOVA) para a estabilidade elétrica dos fluidos preparados com $B_{\text{algodão}}$ _____	120
Tabela 13	– Percentual de perda mássica para cada evento térmico_____	126
Tabela 14	– Propriedades reológicas, tixotrópicas e estabilidade elétrica dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	130
Tabela 15	– Análise de variância (ANOVA) para a viscosidade plástica dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	132
Tabela 16	– Análise de variância (ANOVA) para o limite de escoamento dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	137
Tabela 17	– Análise de variância (ANOVA) para a força gel inicial dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	143
Tabela 18	– Análise de variância (ANOVA) para a força gel final dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	144

Tabela 19	– Gelificação dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	148
Tabela 20	– Análise de variância (ANOVA) para a estabilidade elétrica dos fluidos preparados com $B_{\text{biomassa}}$ _____	150
Tabela 21	– Percentual de perda mássica para cada evento térmico_____	156
Tabela 22	– Distribuição de ácidos graxos nos óleos de algodão e em mistura de biomassa (30% de soja, 30% de algodão e 40% de sebo bovino)_____	161

## LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANOVA	Análise de Variância
API	American Petroleum Institute
DTA	Análise Térmica Diferencial
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial
DTG	Análise Termogravimétrica Diferencial
ECD	Densidade Equivalentes de Circulação
EE	Estabilidade Elétrica
EMU	Concentração de Emulsificante
FBA	Fluido de Perfuração de Base Aquosa
FBNA	Fluido de Perfuração de Base Não Aquosa
HPA	Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos
HTHP	Poços de Alta Temperatura e Alta Pressão
IBAMA	Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis
OA	Razão Óleo/Água
pH	Potencial Hidrogeniônico
PI	Período de Indução
RPM	Rotações por Minuto
SAL	Concentração de Sal
SAP	Concentração de Saponificante
SI	Sistema Internacional de Unidades
TG	Curva Termogravimétrica
TGA	Análise Termogravimétrica

## LISTA DE SÍMBOLOS

$p_h$	Pressão hidrostática (Pa)
$\rho$	Massa específica (kg/m <sup>3</sup> )
$\Delta h$	Altura vertical (m)
$\tau$	Tensão de cisalhamento (N/m <sup>2</sup> )
$\mu$	Viscosidade (Pa.s)
$\frac{\partial u_x}{\partial y}$	Gradiente de velocidade (s <sup>-1</sup> )
$\dot{\gamma}$	Taxa de cisalhamento (s <sup>-1</sup> )
$\mu_a$	Viscosidade aparente (mPa.s)
$k$	Índice de consistência (Pa.s <sup>n</sup> )
$n$	Índice de comportamento ou índice de fluxo (adimensional)
$\tau_0$	Tensão limite de escoamento (Pa)
$\mu_p$	Viscosidade plástica (Pa.s)
$\eta_{emulsão}$	Viscosidade da emulsão (adimensional)
$\eta_{contínua}$	Viscosidade da fase contínua (adimensional)
$\eta_r$	Viscosidade relativa (adimensional)
$\alpha$	Fração volumétrica das fases dispersas (adimensional)
$K$	Constante da mola de torção do equipamento (N.m/grau)
$\theta$	Ângulo de deflexão do equipamento (grau)
$H$	Altura equivalente de imersão do cilindro no fluido (m)
$h$	Altura do cilindro do equipamento (m)
$h_e$	Altura equivalente dos efeitos de borda (m)
$\psi$	Fator de correção do equipamento para fluidos não-newtonianos (adimensional)
$N$	Número de rotações por minuto (RPM)
$\beta$	Razão entre raios do cilindro externo e interno (adimensional)
$G_i$	Força gel inicial (Pa)
$G_f$	Força gel final (Pa)

## SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	21
2.	OBJETIVOS	24
2.1	Objetivo Geral	24
2.2	Objetivos Específicos	24
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1	Estado do Conhecimento	25
3.2	Fluidos de Perfuração	31
3.3	Funções dos Fluidos de Perfuração	33
3.3.1	Remover e transportar os cascalhos do poço	33
3.3.2	Controlar as pressões da formação	33
3.3.3	Manter os sólidos em suspensão, quando em repouso	34
3.3.4	Manter a estabilidade do poço	35
3.3.5	Minimizar os danos à formação produtora	35
3.3.6	Limpar, resfriar e lubrificar a broca e a coluna de perfuração	36
3.3.7	Transmitir potência hidráulica para equipamentos e broca	36
3.3.8	Assegurar adequada avaliação da formação	37
3.3.9	Controlar a corrosão e abrasão	37
3.3.10	Facilitar a cimentação e a completação do poço	38
3.3.11	Minimizar o impacto ao meio ambiente	38
3.4	Classificação dos Fluidos de Perfuração	38
3.4.1	Fluidos de perfuração base aquosa (FBA)	39
3.4.2	Fluidos de perfuração base não aquosa (FBNA)	40
3.4.3	Fluidos de perfuração base gasosa	46
3.5	Propriedades dos Fluidos de Perfuração	46
3.5.1	Parâmetros reológicos	47
3.5.2	Forças géis	47
3.5.3	Teor de cloretos ou salinidade	50
3.5.4	Estabilidade elétrica	50
3.5.5	Análises térmicas	52
3.5.6	Estabilidade oxidativa	54
3.6	Fundamentos de Reologia	56

3.6.1	Fluidos Newtonianos	56
3.6.2	Fluidos Não Newtonianos	56
3.6.2.1	Fluidos Não Newtonianos Independentes do Tempo	59
3.6.2.2	Fluidos Não Newtonianos Dependentes do Tempo	65
3.6.3	Fluidos Viscoelásticos	66
3.7	Fundamentos Sobre as Emulsões	67
3.7.1	Tipos de emulsão	67
3.7.2	Viscosidade de sistemas emulsionados	69
3.7.3	Tensão interfacial	71
3.7.4	Estabilidade das emulsões	71
3.7.4.1	Agentes tensoativos	73
3.7.4.2	Sólidos finamente divididos	75
3.7.4.3	Tamanho e distribuição das gotículas	75
3.7.4.4	Temperatura	76
3.7.4.5	Composição da salmoura	77
3.8	Fluidos de Perfuração a Base de Ésteres de Óleos Vegetais	77
3.8.1	Propriedades de óleos e gorduras	77
3.8.2	Produção de ésteres graxos	80
3.8.3	Características dos fluidos a base de éster	82
3.8.4	Aplicação dos fluidos a base de éster de óleos vegetais	83
4.	MATERIAIS E METODOLOGIA	85
4.1	Materiais	85
4.1.1	Aditivos	85
4.1.2	Preparação do fluido	86
4.2	Metodologia	87
4.2.1	Formulação dos fluidos utilizando planejamento fatorial	87
4.2.2	Metodologia de análise	89
4.2.2.1	Propriedades reológicas e tixotrópicas	89
4.2.2.2	Estabilidade elétrica	92
4.2.2.3	Análise térmica	93
4.2.2.4	Estabilidade oxidativa	95
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	96
5.1	Fluidos de perfuração a base de biodiesel de algodão	96

5.1.1	Viscosidade plástica _____	97
5.1.2	Limite de escoamento _____	103
5.1.3	Análise da gelificação _____	109
5.1.4	Estabilidade elétrica _____	118
5.1.5	Estabilidade térmica _____	123
5.1.6	Estabilidade oxidativa _____	127
5.2	Fluidos de perfuração a base de mistura de biomassa _____	130
5.2.1	Viscosidade plástica _____	131
5.2.2	Limite de escoamento _____	135
5.2.3	Análise da gelificação _____	141
5.2.4	Estabilidade elétrica _____	148
5.2.5	Estabilidade térmica _____	153
5.2.6	Estabilidade oxidativa _____	157
5.3	Comparação entre os fluidos preparados _____	159
6.	CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES _____	165
	REFERÊNCIAS _____	168
	ANEXO A – Propriedades do biodiesel de algodão _____	177
	ANEXO B – Propriedades do biodiesel de mistura de biomassa _____	178
	ANEXO C – Equacionamento do viscosímetro Fann _____	179

## 1. INTRODUÇÃO

A necessidade de exploração e desenvolvimento de campos de petróleo em cenários cada vez mais complexos tem levado os diferentes segmentos que compõem a engenharia de fluidos à busca de alternativas para solucionar problemas típicos associados às novas fronteiras tecnológicas. Existe uma tendência mundial para minimizar os impactos ambientais da exploração e da produção de petróleo. Nas áreas de exploração do Mar do Norte e do Golfo do México já existem regulamentações que impõem limites para o descarte marítimo de produtos não biodegradáveis. No Brasil, esta tendência mundial está sendo seguida, com a aplicação de uma legislação ambiental cada vez mais rigorosa.

Fluido de perfuração pode ser definido como um fluido de circulação, usado na perfuração rotativa de poços (FINK, 2015). Eles são usados extensivamente nas atividades de exploração e produção de petróleo e gás, sendo decisivos para garantir a segurança e a produtividade do poço.

As propriedades desses fluidos são estabelecidas na fase de projeto do poço, a fim de garantir uma remoção de cascalhos eficiente, manter a estabilidade das formações perfuradas, conter os fluidos das formações, garantir a segurança do poço, prevenir corrosão da coluna e do revestimento, lubrificar e refrigerar a broca e a coluna e minimizar torque e arraste. Além disso, as propriedades dos fluidos devem ser tais que otimizem a taxa de penetração, evitem dano à formação e atendam aos requisitos de avaliação geológica (BELEM, 2008).

Os custos voltados à fabricação e manutenção dos fluidos de perfuração são relativamente pequenos quando comparados ao custo total da construção do poço, porém a escolha do fluido e de suas propriedades durante a perfuração influencia profundamente o custo total do poço. Por exemplo, o número de dias de perfuração é influenciado pela taxa de perfuração da broca e por eventuais problemas que venham a surgir no decorrer da operação, como prisão de coluna, perdas de circulação e entrada de influxos no poço. Todos esses fatores são influenciados pela escolha correta do fluido de perfuração (GRAY; DARLEY, 2014).

Os fluidos são normalmente preparados na locação e descartados ou reaproveitados após a perfuração do poço. Durante a operação, as propriedades reológicas, de gelificação, de filtração, o pH e a massa específica são monitoradas e

controladas dentro dos limites pré-estabelecidos no programa. Os descartes (fluidos e cascalhos) gerados durante a perfuração são tratados para atender à legislação ambiental vigente (BELEM, 2008).

Os fluidos geralmente são classificados conforme sua base principal; onde os componentes podem ser aquosos, não aquosos ou gasosos. Os fluidos em que o gás é a fase contínua (gás seco) e aqueles onde o gás é a fase descontínua como em espumas e espumas compactas são considerados fluidos base gás. Os fluidos base aquosa possuem como fase contínua e principal componente a água, além de aditivos como argilas e/ou polímeros em suas formulações. Os fluidos de perfuração de base não aquosa são constituídos em sua fase líquida contínua, ou a fase externa de uma emulsão, por uma base orgânica insolúvel em água.

Os fluidos com base não aquosa possuem vantagens em relação aos fluidos com base aquosa, como a lubricidade, a estabilidade frente a folhelhos (rocha sedimentar argilosa) e o controle de volume de filtrado (DAVISON *et al.*, 2001), sendo amplamente utilizados hoje no Brasil os fluidos cujo fase contínua é a n-parafina (hidrocarbonetos saturados de C12 a C18 com pequeno percentual de aromáticos) e olefinas internas (hidrocarboneto alifático com uma ligações duplas entre os seus carbonos, que as tornam mais reativas do que as parafinas e resultam em características superiores de biodegradabilidade).

A evolução das exigências ambientais reduzirá a utilização de fluidos de perfuração à base de óleo (provenientes da destilação de petróleo). A presença de moléculas ramificadas e de compostos aromáticos nas parafinas de origem fóssil, ainda que em quantidades reduzidas, impede que esse produto atinja os níveis de biodegradabilidade e toxicidade exigidos pelas novas regulamentações do IBAMA (acordo firmado entre a PETROBRAS e IBAMA - PMFC Nº 02022.002330/08). Em seu lugar, deve crescer a utilização de fluidos com base orgânica com maior biodegradabilidade e menor toxicidade, devido à menor presença de contaminantes. Neste cenário, há uma tendência de crescimento do uso de fluidos de perfuração a base de biodiesel.

O biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual (CANDEIA, 2008). São atóxicos e menos agressivos ao meio ambiente, devido à ausência de grupos aromáticos, o que os torna biodegradáveis em condições anaeróbicas. Por ser um

produto de origem vegetal, biodegradável e de baixo custo, torna-se uma opção vantajosa, do ponto de vista ambiental e econômico, para ser utilizado como base de fluidos de perfuração com boas características lubrificantes (MATOS, 2011).

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Desenvolver formulação de fluido de perfuração de emulsão inversa de fase contínua constituída por ésteres proveniente de óleos vegetais e gordura animal, com propriedades reológicas adequada e alta estabilidade elétrica e térmica.

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Desenvolver fluido de perfuração a base de biodiesel de óleos de algodão;
- Desenvolver fluido de perfuração a base de biodiesel proveniente de mistura de biomassa ( $B_{\text{biomassa}}$ ), na seguinte proporção: óleo de soja (30%), óleo de algodão (30%) e sebo de gordura animal (40%);
- Determinar a influência da concentração de aditivos químicos (emulsificante, saponificante e cloreto de sódio) e diferentes proporções óleo/água nos parâmetros reológicos e na elétrica dos fluidos de perfuração produzidos.
- Avaliar a estabilidade térmica e oxidativa dos fluidos de perfuração produzidos.
- Comparar os fluidos produzidos, indicando a melhor base orgânica dentre as avaliadas.

### 3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

#### 3.1 ESTADO DO CONHECIMENTO

A água foi o primeiro fluido de perfuração utilizado. Segundo Gray e Darley (2004), o uso de fluidos de perfuração antecede a indústria do petróleo, pois desde a antiguidade eram utilizados como material para auxiliar as ferramentas na perfuração de poços com outras finalidades. A origem dos fluidos de perfuração não aquosos remonta aos anos 20 do século passado, quando o óleo cru era usado como fluido de perfuração.

Em 1962, a PETROBRAS iniciava no Brasil a perfuração de poços com fluidos a base óleo (GONÇALVES, 2003). A partir de 1984 a indústria de fluidos sofreu significativas mudanças em resposta às limitações das agências de proteção ambiental. Essas mudanças, com o objetivo de minimizar os danos em ambientes marítimos provocados pelo descarte dos fluidos e dos detritos de perfuração, conduziram ao aumento do uso de fluidos poliméricos, da aplicação de aditivos do tipo glicol e glicerol e ao desenvolvimento dos fluidos sintéticos, que embora evitem problemas ambientais e possuam propriedades superiores aos fluidos à base de óleo, podem ser extremamente caros (CLARK, 1994).

O primeiro fluido de perfuração sintético foi um éster empregado em março de 1990 na costa da Noruega, abrindo caminho para a que ficou conhecida como “primeira geração” de fluidos de perfuração sintéticos. Esta geração foi composta pelos ésteres, éteres, polialfaolefinas (PAO) e acetatos. Na segunda metade da década de 90 pesquisas originaram a chamada “segunda geração” de fluidos de perfuração sintéticos, composta pelos alquilbenzenos lineares (LAB), olefinas alfa lineares (LAO), olefinas internas (IO) e parafinas lineares (LP) (FRIEDHEIM; CONN, 1996).

Estudos realizados na Noruega, empregando leitões de mar simulados indicaram que, quando se consideram simultaneamente os efeitos combinados de degradação do fluido e do impacto na fauna marinha, as LAO e os ésteres de ácido graxos insaturados são os menos prejudiciais ao ambiente oceânico. Contudo, os desenvolvimentos da segunda geração, que objetivavam a redução dos custos do

fluido, trouxeram um aumento na toxicidade em relação aos fluidos da geração anterior (PATTIN, 1999).

No Brasil, utilizava-se o óleo diesel na formulação de fluidos de perfuração, o qual foi substituído pelos chamados óleos de baixa toxicidade. A diferença é constituída por um mais baixo teor de compostos aromáticos presentes nesses óleos de baixa toxicidade quando comparados ao diesel (ISMAIL, 2014).

Em 1991, Yassin *et al.* conduziram testes com derivados de óleo de dendê como a fase contínua para fluidos de perfuração a base óleo e analisaram os efeitos tóxicos na vegetação aquática. Os óleos usados nesse estudo incluíram: ésteres metílicos de óleo de dendê e de seus ácidos graxos.

Em 1996, Hemphil realizou estudos para estimar as propriedades reológicas de fluidos de perfuração base éster, submetidos às condições de perfuração de campo. Testes reológicos que simularam condições de campo foram realizados em laboratório com um fluido de perfuração base éster utilizado em campo. O comportamento reológico do fluido foi testado em diferentes faixas de temperatura, pressão e razão éster/água. Um modelo reológico foi construído utilizando-se cerca de 800 medidas de viscosidade do fluido. Constatou-se que o comportamento reológico do fluido a baixas temperaturas em pressão constante foi linear, tornando-se não linear quando a temperatura do fluido ultrapassava 80 °F.

Sánchez *et al.* (1999) formularam um fluido de perfuração com óleo mineral (<0,1% de aromáticos) e óleo de dendê (sem aromáticos), ambos produzidos na Venezuela. Eles avaliaram a toxicidade e a biodegradabilidade do fluido preparado comparado com fluido à base de diesel. Os resultados indicaram que o fluido base éster desenvolvido não era tóxico enquanto que o fluido a base diesel apresentou níveis de toxicidade elevados.

Em 2000, Kamis *et al.* utilizaram óleo de palma da Malásia para a fabricação de fluido de perfuração com boas propriedades reológicas e características de filtrado adequados, em comparação ao fluido à base óleo usualmente utilizado. Observaram que para a reação de hidrólise do óleo de palma no fluido de perfuração ser minimizada, atenção especial deveria ser dada a alcalinidade do sistema.

Silva Neto (2002) obteve um fluido éster a base de matéria prima regional do nordeste brasileiro (óleo de babaçu). Foram produzidos fluidos com éster fabricado em laboratório e comparado com ésteres de outros fabricantes. A partir das medidas reológicas obtidas, verificou-se que os resultados obtidos foram influenciados

diretamente pela razão óleo/água e pelas concentrações do emulsificante, da argila organofílica e do NaCl. Como resultado principal, constatou-se que os fluidos produzidos com o éster desenvolvido experimentalmente em laboratório obtiveram resultados superiores que os produzidos com ésteres comerciais.

Amanullah *et al.* (2010) propuseram o uso de óleo vegetal residual como fase contínua em fluidos de perfuração para aplicação em poços HTHP (alta temperatura e alta pressão). Encontraram uma alternativa ambientalmente correta, barata e com vasta aplicabilidade devido a grande geração de óleo vegetal residual no mundo.

Amin *et al.* (2010) testaram diversos ésteres como fase externa de uma emulsão inversa. Os testes realizados foram: teste de compatibilidade de elastômero, viscosidade, propriedades do fluido e sua toxicidade. Também misturaram ésteres com parafina e óleos minerais. Estes fluidos mostraram-se estáveis em temperaturas de até 121 °C.

Dosunmu e Ogunrinde (2010) desenvolveram um fluido de perfuração com base orgânica a partir de óleos de palma e de amendoim, com adição de aditivos convencionais (emulsificantes, cloreto de sódio e cálcio, argila organofílica, adensante e redutor de filtrado) em diferentes proporções em volume óleo-água (75/25, 85/15 e 90/10). Verificaram as propriedades reológicas e de ecotoxicidade. Os fluidos produzidos apresentaram elevada viscosidade e gel progressivo. Os autores recomendaram a utilização de éster proveniente dos óleos vegetais a fim de efetuar um decréscimo nas propriedades reológicas (viscosidade plástica e limite de escoamento).

Fadairo *et al.* (2012a) formularam fluidos de perfuração sendo a base óleos provenientes de três bases diferentes (diesel, óleo de mamona e óleo de canola), sem adição de água ao sistema. Foram realizados testes de viscosidade, toxicidade e filtração. O fluido preparado com o diesel apresentou a maior viscosidade, seguido pelo canola e por fim o de mamona. Foi acompanhada a germinação de sementes de feijão e milho expostas aos fluidos preparados. Observou-se que o fluido a base de óleo de mamona é menos agressivo ao meio ambiente, em comparação aos demais fluidos estudados. As propriedades de filtração dos fluidos à base de óleos vegetais de mostraram superiores ao fluido de biodiesel.

Aprimorando o estudo anterior, Fadairo *et al.* (2012b) formularam fluidos de perfuração com base não aquosa ambientalmente corretos, utilizando como base óleo de canola, moringa, mamona e alga, todos na proporção em volume de 70 de

óleo para 30 de água. Realizou-se um estudo comparativo dessas bases frente ao fluido a base de óleo diesel. Os resultados apontaram que os óleos de canola, moringa e mamona produzem fluidos de menor viscosidade. Além disso, observou-se que a viscosidade plástica e a força gel dos fluidos produzidos podem ser reduzidas ao adicionar-se uma concentração adequada de afinante. Todos os materiais produzidos apresentaram comportamento de fluidos de Bingham.

Apaleke *et al.* (2012) conduziram um experimento para desenvolver um fluido de perfuração não aquoso ambientalmente correto usando óleo de canola como base orgânica. O resultado experimental mostrou que uma formulação utilizando uma elevada razão volumétrica óleo-água (90/10) apresentou melhores resultados.

Ismail *et al.* (2014) estudaram propriedades físicas e biodegradabilidade de fluidos de perfuração a base de biodiesel proveniente de diferentes óleos vegetais (dendê, milho e arroz). O teste de toxicidade foi realizado usando-se duas espécies de peixe (*Latescalcarifer* e *Tilapia niloticus*). Os resultados mostraram que todos os fluidos preparados possuíram baixa toxicidade aos organismos testes, com a concentração letal CL50 na faixa de 10.000 a 100.000ppm. A biodegradabilidade foi calculada baseada na evolução do oxigênio dissolvido na amostra após um período de 28 dias. Todos os fluidos avaliados apresentaram taxa de biodegradabilidade superior a 60% após 28 dias, sendo o fluido a base de biodiesel de arroz o menos tóxico e mais biodegradável entre os fluidos avaliados.

Yusup *et al.* (2014) desenvolveram um fluido base não aquosa ambientalmente correto utilizando biodiesel proveniente de ácidos graxos destilado de dendê. Os testes foram executados tanto com o fluido a base de biodiesel de dendê quanto com o fluido convencional à base de óleo diesel. Foram estudadas diferentes quantidades de cal hidratada e emulsificante primário, de forma a se examinar o efeito desses aditivos no comportamento do fluido. Observou-se que em amostras sem emulsificante primário e com o acréscimo de cal hidratada houve aumento dos parâmetros reológicos do fluido, além de diminuição do volume de água livre no filtrado. Por outro lado, amostras com pequena quantidade de emulsificante primário e com acréscimo de cal hidratada mostraram diminuição tanto dos parâmetros reológicos quanto da água livre no filtrado.

Anawe *et al.* (2014) formularam fluidos de perfuração base óleo utilizando óleos de mamona e amendoim como alternativa ao uso do diesel. Foram realizadas medidas da viscosidade dos três óleos na mesma velocidade de rotação (600 RPM)

e mesma temperatura (60°C). Os valores encontrados foram de 155, 135 e 50 cP para os óleos de mamona, amendoim e diesel, respectivamente. A densidade dos fluidos preparados com a mesma formulação, variando-se apenas o óleo utilizado foi de 7,5 ppg<sup>1</sup> (diesel), 7,9 ppg (amendoim) e 8,5 ppg (mamona). Avaliaram a variação do limite de escoamento e da força gel com a temperatura, mostrando que os mesmos diminuíam com o aumento da temperatura.

Akintola *et al.* (2014) examinaram o uso de diversos óleos para a produção de fluidos base não aquosa. Foram estudados os óleos de amendoim, soja, semente de melão e dendê. O foco do trabalho foi comparar as propriedades de filtração nos fluidos de perfuração preparados com os óleos mencionados anteriormente frente ao fluido preparado com óleo diesel. Mostraram que o óleo de dendê apresentou o menor volume de filtrado dentro as bases avaliadas, sendo, portanto uma base promissora para fluidos de perfuração base óleo.

Abdul Habib *et al.* (2014) produziram éster metílico de ácidos graxos de óleo de palma. Realizou-se o estudo da cinética da reação de transesterificação, variando-se a concentração dos reagentes, temperatura e pressão de forma a otimizar a reação. Posteriormente, o éster produzido foi utilizado na formulação de fluido de perfuração. Foram preparadas quatro formulações de fluido com a razão volumétrica sintético/água de 80/20, variando-se a concentração de emulsificante, da argila organofílica, do modificador reológico e do redutor de filtrado. Foram analisadas a viscosidade plástica, o limite de escoamento, as forças géis, a estabilidade elétrica e o volume de filtrado dos fluidos produzidos. Os resultados obtidos mostraram que as propriedades reológicas não atingiram valores aceitáveis. A maioria dos fluidos apresentou estabilidade elétrica e volume de filtrado satisfatório. Observou-se que o aumento da concentração de emulsificante melhora a estabilidade da emulsão e afeta o volume de filtrado. Elevada estabilidade da emulsão resulta em uma redução no volume de filtrado. Os autores concluíram que o éster de óleo de palma possui elevado potencial para produção de fluidos de perfuração, necessitando melhorar a formulação com os aditivos apropriados.

Okorie *et al.* (2015) formularam um fluido de perfuração a base de óleo de soja, realizando um estudo comparativo entre o mesmo e o fluido a base de diesel.

---

<sup>1</sup> ppg = pound/gallon (libra por galão), sendo esta a unidade usual de densidade de fluido de perfuração em campo, onde a massa é dada em libra (1 lb = 0,453 kg) e o volume em galão (1 gal = 0,003785 m<sup>3</sup>).

Foram medidas as propriedades reológicas, forças géis, espessura do reboco e o volume de filtrado. Os resultados obtidos mostraram que o fluido de perfuração a base de óleo de soja apresenta comportamento reológico de um fluido de Bingham cujos valores de viscosidade plástica, limite de escoamento e força gel menores que os valores encontrados com o fluido de perfuração produzido com óleo diesel. Além disso, o fluido produzido com óleo de soja apresentou menor volume de filtrado e espessura de reboco. Com isso, concluíram que o óleo de soja pode ser utilizado na formulação de fluidos de perfuração base óleo.

Paswan *et al.* (2016) estudaram o efeito da quantidade de óleo, bentonita, CMC (carboximetilcelulose) nas propriedades reológicas e parâmetros de filtração de fluidos de perfuração produzidos utilizando como base orgânica o óleo de mamona. Os autores observaram que as propriedades reológicas do sistema emulsionado aumentaram significativamente com o aumento da concentração de óleo, bentonita e CMC. Ao avaliarem o volume de filtrado, observou-se que com o aumento das concentrações de CMC e bentonita houve diminuição do volume de filtrado. O estudo comparativo revelou que o fluido de perfuração produzido com óleo de mamona apresentou menor volume de filtrado (5 – 5,7mL) que o fluido de mesma composição produzido com óleo diesel (9 – 9,8 mL). Além disso, os autores observaram que o sistema formado pela emulsão óleo de mamona e água apresentou coeficiente de fricção menor que o sistema composto por diesel, indicando que o sistema utilizando óleo de mamona apresenta maior propriedade lubrificante.

Li *et al.* (2016a) utilizaram biodiesel de óleos e gorduras residuais como fase contínua de um fluido de perfuração de emulsão inversa. Este biodiesel foi selecionado por ser atóxico, biodegradável, estável para armazenamento, possuir alto ponto de fulgor e compatibilidade com elastômeros. Foi desenvolvido um novo emulsificante constituído de uma mistura de alcanolamidas, ácido graxos, alquilsulfonados e biodiesel usado como diluente. O fluido de perfuração preparado com o novo emulsificante permaneceu estável após envelhecimento por 16h à 120°C. Os autores observaram que a estabilidade da emulsão foi melhorada com o adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  (0,3 – 1,5% em massa) e  $\text{CaCl}_2$  (15 – 25 % em massa). Fora dessas faixas de concentrações, ocorre hidrólise do éster presente no biodiesel. Argila organofílica (1,5 % em massa) foi utilizada como viscosificante, além de auxiliar na estabilidade da emulsão quando combinado com o emulsificante.

Adicionalmente, foi avaliada o comportamento da emulsão com o aumento de temperatura. A temperatura limite encontrada para que não haja quebra da emulsão foi 135°C.

Li *et al.* (2016b) partiram do fluido a base de biodiesel preparado em trabalho anterior (Li *et al.*, 2016a), e estudaram diversos aditivos necessários para a otimização do fluido, entre eles argila organofílica, redutor de filtrado e modificador reológico. Foi desenvolvida uma nova argila organofílica derivada de bentonita branca com adição de tensoativos não iônicos. A mesma obteve resultados superiores à argila organofílica comercial. Diversos testes em laboratórios foram realizados para avaliar as propriedades do fluido produzido. Como resultado, observou-se que o fluido otimizado apresentou elevada tolerância à contaminação, podendo ter sua densidade elevada até 2g/cm<sup>3</sup> sem que o agente adensante (baritina) sofra decantação. Além disso, verificou-se que o fluido preparado resistente à contaminação de água do mar (até 10% em massa), sólidos perfurados (até 15% em massa) e lama de cimentação (até 10% em massa) sem perder suas propriedades. Realizaram-se testes para avaliar o comportamento do fluido frente às argilas reativas, onde se constatou que o fluido forma uma película que impede a interação direta da água presente no fluido com as argilas da formação, apresentando, portanto, boa inibição quando em contato com argilas. Adicionalmente, observou-se que o fluido produzido apresentou elevada lubrificidade na faixa de temperatura de 30 a 80°C.

### 3.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Segundo o *American Petroleum Institute* – API (2005) fluido de perfuração é um fluido de circulação usado em perfurações rotativas para desempenhar as funções requeridas durante a operação de perfuração. Durante a operação, a bomba conduz o fluido dos tanques através de uma mangueira flexível até o *swivel*<sup>2</sup> que injeta o fluido no *kelly*<sup>3</sup>, para por fim, chegar ao interior da coluna de perfuração. O

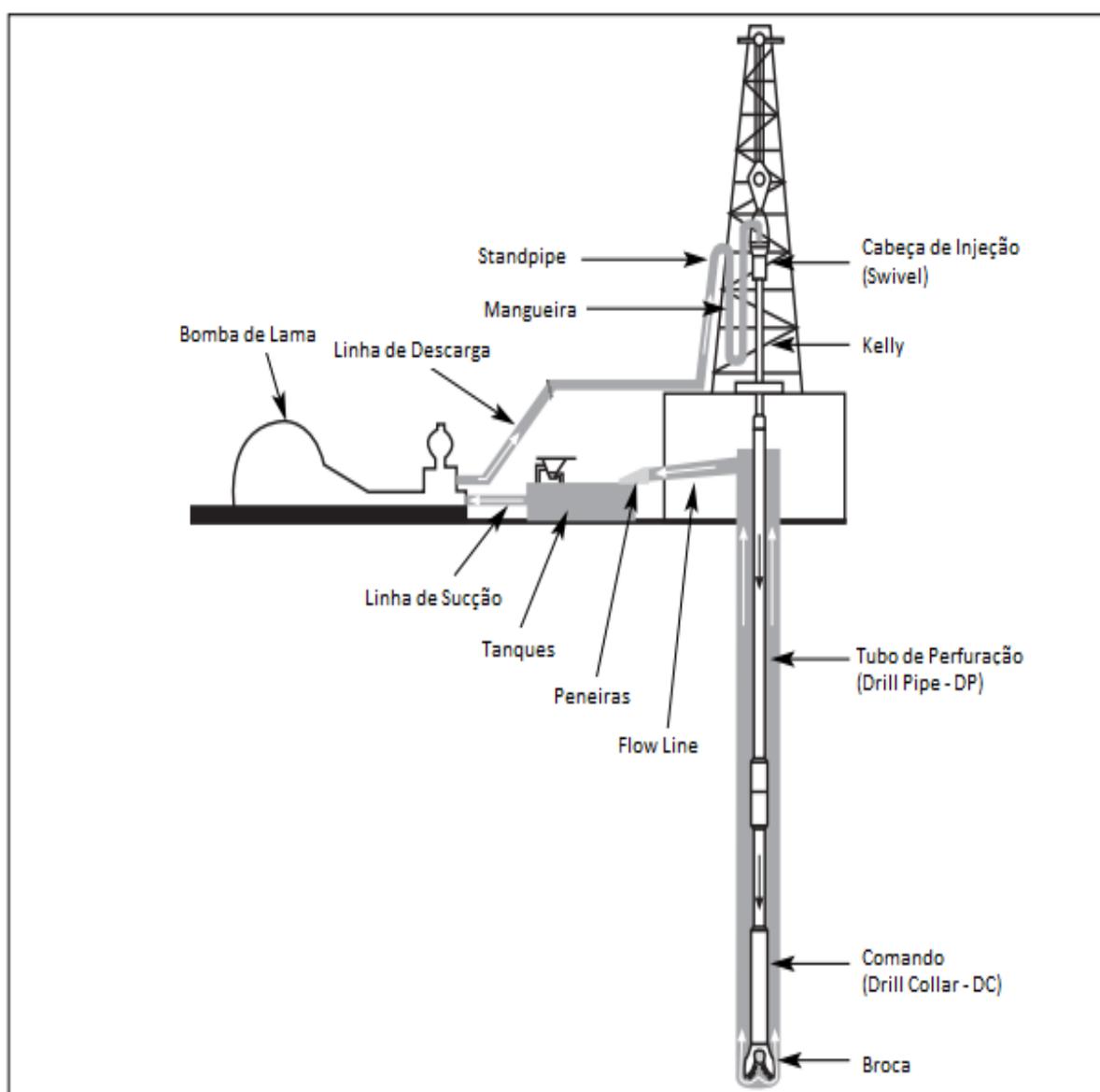
---

<sup>2</sup> O *swivel* é o dispositivo que separa os equipamentos que estão girando do que permanece na estática. Além de permitir a rotação da coluna, ele sustenta o peso da mesma e permite a entrada de fluido de perfuração no interior da coluna

<sup>3</sup> O *kelly* é o elemento tubular que transmite a rotação da mesa rotativa para a coluna de perfuração. Sua parte externa é usinada de modo que encaixe na mesa rotativa, geralmente em formato quadrático ou hexagonal

fluido então atravessa o interior da coluna de perfuração até chegar à broca, saindo pelas suas aberturas em forma de jatos, removendo assim do fundo do poço os detritos de perfuração, que são conduzidos até a superfície através do seu movimento ascendente pelo espaço anular (espaço entre a coluna de perfuração e a formação geológica). A partir do espaço anular, o fluido misturado aos detritos de perfuração passa pela *flowline* (linha de retorno) para os equipamentos de extração de sólidos, onde são removidos os detritos, para a seguinte reinjeção no poço em circuito fechado. A Figura 1 ilustra o caminho de circulação do fluido.

Figura 1 – Sistema de circulação do fluido de perfuração



Fonte: Adaptado de MI SWACO (2008)

A extração de sólidos do fluido é feita por diversos equipamentos, sendo os principais: peneiras, desareiaadores, dessiltadores e centrífugas. As peneiras retiram os sólidos de maior granulometria, enquanto que os desareiaadores e dessiltadores são hidrociclones que retiram os sólidos na faixa da areia e do silte respectivamente. A centrífuga é o último equipamento de extração de sólidos e consegue retirar partículas próximas do tamanho coloidal, inclusive alguns aditivos colocados no fluido de perfuração (SOUZA, 2016).

### 3.3 FUNÇÕES DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

Os fluidos de perfuração devem ser especificados de modo a permitir uma perfuração rápida e segura (THOMAS, 2004). Para que esse objetivo seja alcançado, o fluido deve desempenhar as seguintes funções:

#### 3.3.1 REMOVER E TRANSPORTAR OS CASCALHOS GERADOS DO POÇO

Assim que o cascalho é gerado pela broca, deve ser removido do poço, de forma a manter o mesmo o mais limpo possível. A eficiência do carreamento de cascalhos no poço é afetada por vários fatores, como a velocidade média do fluido no anular, a velocidade de sedimentação dos sólidos, a rotação da coluna de perfuração, o ângulo de inclinação do poço, as propriedades do fluido, o tamanho e forma das partículas, a excentricidade da coluna de perfuração e a taxa de penetração (GHADGE *et al.*, 2008).

#### 3.3.2 CONTROLAR AS PRESSÕES DA FORMAÇÃO

Uma das funções principais do fluido de perfuração é controlar as pressões da formação para garantir uma operação de perfuração segura. Por esse motivo, os fluidos devem possuir pressão hidrostática suficiente para contrabalancear a pressão exercida pelos fluidos contidos nas formações (ROCHA, 2009).

A pressão hidrostática ( $p_h$ ) que o fluido exerce sobre a formação é função da massa específica do fluido ( $\rho$ ) e da profundidade vertical do poço ( $\Delta h$ ), conforme a Equação (1):

$$p_h = 0,17\rho\Delta h \quad (1)$$

A Equação (1) é uma adaptação da lei de Stevin, escrita de modo tal que, a pressão hidrostática ( $p_h$ ) é dada em psi, a massa específica do fluido ( $\rho$ ) é dada em lb/gal e a altura ( $\Delta h$ ) é dada em metros.

O *kick* é o influxo indesejado de fluidos presentes na formação (água, gás ou óleo) para dentro do poço devido à existência de uma pressão hidrostática no interior do mesmo insuficiente para conter a pressão da formação. Quando o mesmo ocorre de maneira descontrolada e atinge a superfície chama-se *blowout* (CHIEZA, 2011). É necessário que o fluido exerça pressão hidrostática sobre as formações, de forma a evitar a produção do poço ainda durante a perfuração (*kicks* e *blowouts*).

### 3.3.3 MANTER OS SÓLIDOS EM SUSPENSÃO, QUANDO EM REPOUSO

Durante manobras, conexões ou reparos na bomba, tanto os cascalhos a serem removidos do poço quanto os sólidos inertes presentes no fluido de perfuração devem permanecer em suspensão para que não haja decantação deles no interior do poço.

A gelificação do fluido começa quando o mesmo permanece em repouso, sendo uma propriedade fundamental dos fluidos de perfuração, pois evita que os sólidos que vinham sendo transportados sedimentem quando a bomba é desligada. Entretanto, após a formação da estrutura gel, a energia requerida para quebra-la e recomeçar o escoamento do fluido pode gerar picos de pressão no sistema, podendo atingir a pressão de fratura da formação. Portanto, o fluido deve apresentar um aumento rápido e não progressivo de sua gelificação, evitando picos de pressão quando a circulação for retomada (PINTO, 2008).

### 3.3.4 MANTER A ESTABILIDADE DO POÇO

A instabilidade do poço pode ocorrer como resultado de efeitos mecânicos, químicos ou da combinação de ambos. Em termos simples, efeitos mecânicos são usualmente relacionados com a densidade do fluido ou parâmetros de perfuração inadequados enquanto que efeitos químicos são resultantes do tipo de fluido utilizado (BAKER, 2006).

A instabilidade do poço é geralmente identificada pelo fechamento do poço, que pode causar restrições do fluxo de fluido no anular além de prisões de coluna (GRAY; DARLEY, 2014). Portanto, o fluido deve possuir estabilidade química e física, ou seja, deve reagir minimamente com a formação e auxiliar na estabilidade mecânica da mesma através do seu peso, que deve ser suficiente para equilibrar as forças atuantes no poço (pressão de poros e tensões exercidas pela formação).

### 3.3.5 MINIMIZAR OS DANOS À FORMAÇÃO PRODUTORA

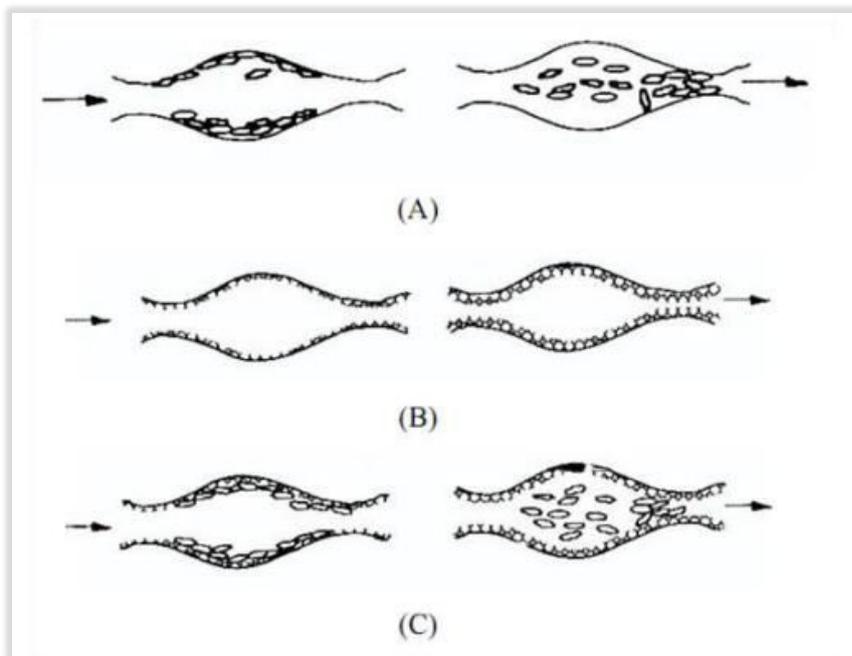
Dano à formação trata-se de qualquer redução da produtividade ou da injetividade dos poços por obstruções ou alterações na formação produtora, principalmente na região próxima à parede do poço (MI SWACO, 2008).

No processo de invasão do fluido de perfuração para a formação, partículas com tamanhos inferiores aos poros da formação invadem a formação formando um reboco interno, enquanto que as partículas com diâmetros maiores são retidas na parede do poço formando um reboco externo (RIBEIRO, 2007).

O dano pode ser resultado do tamponamento dos poros por sólidos perfurados, ou mesmo devido à presença de aditivos no fluido de perfuração. Esse bloqueio do fluxo de fluidos da formação para dentro do poço causa um aumento da perda de carga do fluido adicional no meio poroso (SOUZA, 2016). A Figura 2 ilustra os mecanismos causadores do dano em argilominerais.

O fluido de perfuração utilizado para a perfuração da rocha reservatório deve ser projetado de maneira tal que a quantidade de sólidos presentes no mesmo seja a menor possível, de forma a minimizar a invasão de sólidos para o interior da formação portadora de hidrocarbonetos, reduzindo-se assim o dano à formação.

Figura 2 – Mecanismo de redução da permeabilidade causado pelos argilominerais em meio poroso: (A) migração de finos; (B) inchamento da argila; (C) migração de finos induzida pelo inchamento de argilominerais.



Fonte: Oliveira (2008)

### 3.3.6 LIMPAR, RESFRIAR E LUBRIFICAR A BROCA E A COLUNA DE PERFURAÇÃO

A broca e a coluna de perfuração trabalham com relativamente elevadas rotações por minuto durante a maior parte da operação de perfuração. Durante a perfuração, em virtude do constante contato da broca e da coluna de perfuração com a formação geológica é gerada uma grande quantidade de calor. Este calor é dissipado pelo fluido que é resfriado ao retornar à superfície. O fluido também lubrifica a broca, pois reduz o atrito com a formação (AZAR e SAMUEL, 2007). Isso ocasiona o aumento da vida útil de equipamentos e possibilitar a perfuração em casos especiais.

### 3.3.7 TRANSMITIR POTÊNCIA HIDRÁULICA PARA EQUIPAMENTOS E BROCA

Potência hidráulica pode ser usada para maximizar a taxa de penetração, aumentando a quantidade de cascalhos gerados pelo corte da formação pela broca.

### 3.3.8 ASSEGURAR ADEQUADA AVALIAÇÃO DA FORMAÇÃO

O fluido deve preservar os cascalhos cortados pela broca, de forma a facilitar as interpretações geológicas do material retirado do poço (amostras de calha). Além disso, o fluido de perfuração deve ser especificado de forma a não impedir a execução da perfilagem dos poços (técnica que consiste na descida de uma sonda até o fundo do poço para coleta de informações acerca das características petrofísicas contidas nas formações rochosas adjacentes às paredes do poço).

### 3.3.9 CONTROLAR A CORROSÃO E ABRASÃO

A coluna de perfuração, broca, revestimentos e demais equipamentos estão em contato contínuo com o fluido de perfuração, sendo suscetível a diversas formas de corrosão.

Normalmente, na indústria de perfuração de poços de petróleo, o processo de corrosão nos equipamentos se dá pela presença de ácidos no meio em que se encontram, sendo o gás sulfídrico ( $H_2S$ ) um dos principais ácidos que ocasiona a corrosão do aço utilizado.

A presença de  $H_2S$  na lama de perfuração é extremamente prejudicial, pois, a existência de compostos de enxofre reduz a cinética de recombinação gasosa e, conseqüentemente, favorece a entrada de hidrogênio para o metal. Para materiais que trabalham em ambientes contendo  $H_2S$  é fundamental que o pH seja elevado para valores  $\geq 10,5$ , pois neste valor o  $H_2S$  é neutralizado, diminuindo assim o problema da ruptura por tensão (GENTIL, 2011).

Outros fatores também influenciam na ocorrência do ataque corrosivo como a relação óleo/gás, o teor de cloretos existentes, pH, presença de oxigênio que são materiais que se encontram na composição da lama de perfuração (FERREIRA e HONORATO, 2011). Portanto, o fluido de perfuração deve utilizar inibidores de corrosão adequados, evitando assim a corrosão excessiva de todos os equipamentos em contato com o mesmo.

### 3.3.10 FACILITAR A CIMENTAÇÃO E A COMPLETAÇÃO DO POÇO

A completação é a fase da exploração do petróleo em que se instala, no poço, o equipamento necessário para trazer controladamente à superfície os fluidos desejados, bem como permitir a instalação de eventuais equipamentos de monitoração no poço (THOMAS, 2004).

O fluido de perfuração deve produzir um poço adequado, no qual a descida de revestimento e a cimentação sejam realizadas de forma eficiente, promovendo a eficiente completação do poço.

### 3.3.11 MINIMIZAR O IMPACTO AO MEIO AMBIENTE

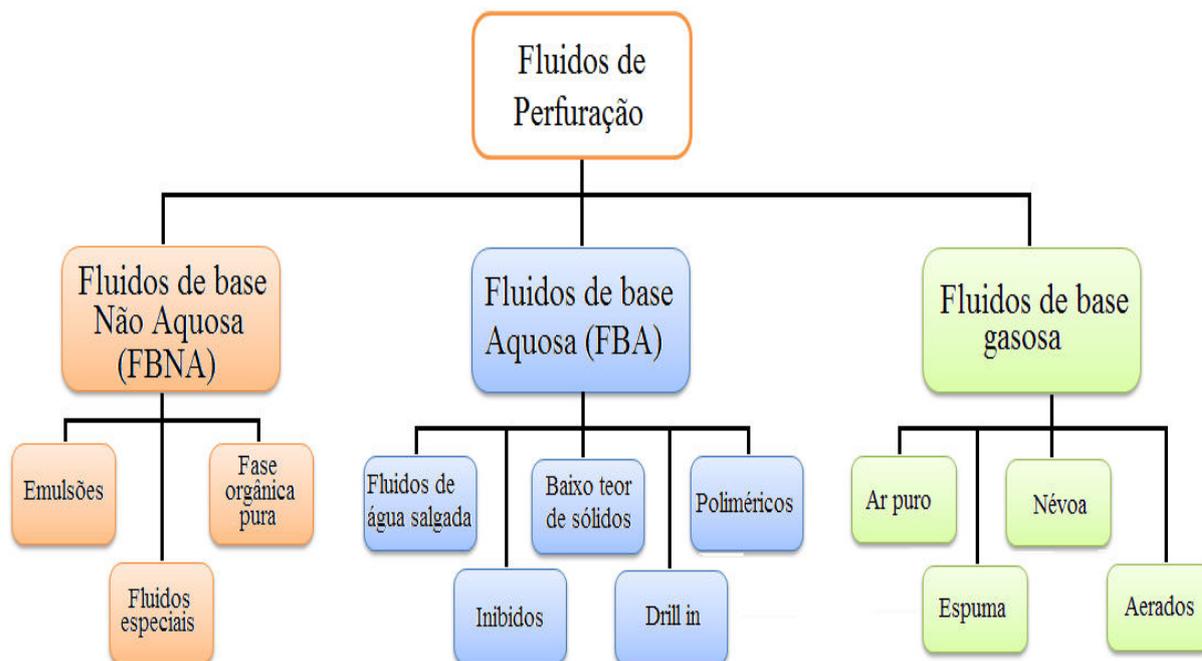
A operação de perfuração de poços origina um volume significativo de fluido para descarte, cascalho e resíduos associados. Planejamento apropriado, arranjo e controle de cada fase da operação de perfuração, levando em conta os aspectos ambientais da atividade como partes integrais do empreendimento podem ajudar a evitar, minimizar e mitigar os impactos ambientais (CARVALHO, 2005).

A crescente preocupação ambiental tem resultado em uma legislação que restringe o uso, manuseio e disposição de grande parte dos produtos gerados durante a perfuração. Portanto, atenção especial deve ser dada a composição do fluido, aditivos químicos utilizados e o manuseio dos resíduos gerados de forma a reduzir o impacto ambiental da atividade de perfuração.

## 3.4 CLASSIFICAÇÃO DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

A classificação de um fluido de perfuração é feita em função de sua composição, baseada no constituinte principal da fase contínua ou dispersante. Neste critério, os fluidos são classificados em fluidos à base de água, fluidos à base de óleo e fluidos pneumáticos. A Figura 3 mostra um resumo dos principais tipos de fluidos de perfuração.

Figura 3 – Classificação dos fluidos de perfuração



Fonte: Adaptado Petrobras (2011)

### 3.4.1 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE BASE AQUOSA (FBA)

Segundo Darley e Gray (2014), o FBA foi o primeiro tipo de fluido de perfuração a ser utilizado. O seu desenvolvimento ocorreu junto com o início da tecnologia de perfuração de poços de petróleo.

Segundo Amorim (2003), o FBA consiste em água com concentrações volumétricas superiores a 90% e aditivos especiais como argila, baritina, lignosulfonato, lignito, soda cáustica, dentre outros que são introduzidos a depender das condições da formação geológica a ser perfurada. Ele é basicamente constituído por três componentes: a água, que é a fase contínua do fluido; a fase dos sólidos reativos, constituída por polímeros ou argilas comerciais adicionadas ao fluido ou mesmo argilominerais perfurados que são posteriormente incorporados ao fluido; e a fase dos sólidos inertes, tais como calcário, baritina ou areia.

A água presente nos fluidos aquosos pode ser doce, dura ou salgada. A água doce, por definição, apresenta salinidade inferior a 1000 ppm de NaCl equivalente do ponto de vista industrial para aplicação em fluidos de perfuração e não necessita de pré-tratamento químico porque praticamente não afeta o desempenho dos aditivos empregados no preparo de fluido. A água dura tem como principal

característica a presença de sais de cálcio e magnésio dissolvidos, em concentração suficiente para alterar o desempenho dos aditivos químicos. A água salgada é aquela com salinidade superior a 1000 ppm de NaCl equivalente e pode ser natural, como a água do mar, ou pode ser salgada com a adição de sais como NaCl, KCl, CaCl<sub>2</sub> (THOMAS, 2004).

### 3.4.2 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE BASE NÃO AQUOSA (FBNA)

Os fluidos de perfuração são não aquosos quando a fase continua ou dispersante é constituída por óleo, geralmente composto de hidrocarbonetos líquidos. Pequenas gotículas de água ou de solução aquosa constituem a fase descontínua desses fluidos. Alguns sólidos coloidais, de natureza inorgânica e/ou orgânica, podem compor a fase dispersa (THOMAS, 2004).

Por muitos anos utilizou-se o óleo diesel e o óleo mineral como fluido de perfuração. No entanto, devido ao fato desses tipos de óleo ser extremamente prejudiciais ao meio ambiente, aos poucos foram substituídos por bases sintéticas, como, por exemplo, a n-parafina e a olefina (GRAY; DARLEY, 2014).

O fator predominante para um fluido de perfuração ser considerado não aquoso, não é a presença de uma fase orgânica, mas sim a garantia que esta fase orgânica seja a fase externa, independentemente se a fase orgânica está em maior ou menor concentração.

Os fluidos de perfuração de base não aquosa (FBNA) apresentam como principais características o seu alto grau de inibição em relação às formações reativas, baixas taxas de corrosão dos equipamentos de perfuração e propriedades que podem ser controladas a temperaturas acima de 170 °C, podendo chegar até 260°C. Além disso, apresentam alto grau de lubricidade, baixa solubilidade em formações salinas e um range de densidade que pode variar entre 0,89 até 2,4 (SILVA NETO, 2002).

Por apresentarem uma série de vantagens, os fluidos com base não aquosa (FBNA) são muitas vezes a única opção mediante cenários de alta complexidade. O histórico de poços perfurados no Golfo do México mostra que, em média, apenas 20% dos poços perfurados nessa região utilizou algum tipo de FBNA. No entanto, quando o cenário envolvia lâminas d'água profundas ou ultra profundas, esse percentual subiu para 75% (EPA, 2011).

Óleos também possuem certas características que são indesejáveis. Eles são inflamáveis e contêm componentes que levam a desgastes de elementos de borracha. Óleos não gelificam e são difíceis de espessar, o que dificulta o adensamento. Muitos óleos contêm elementos tóxicos, o que contraria as legislações ambientais. Além disso, apresentam alta solvência para a maior parte dos gases normalmente encontrados na perfuração de poços (gás natural, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e etc.), o que dificulta a detecção e o combate de *kicks* além de dificultar a separação do gás na superfície. Óleos costumam muito a degradar e nem sempre degradam em determinadas condições. Eles também flutuam na água e podem migrar para grandes distâncias do ponto de derramamento, o que dificulta a coleta (MI SWACO, 2008).

O Instituto Brasileiro do Meio Ambiente e dos Recursos Naturais Renováveis (IBAMA) é o órgão federal vinculado ao Ministério do Meio Ambiente, responsável por fiscalizar e conceder as licenças ambientais das atividades *offshore* no que diz respeito ao gerenciamento e ao descarte de resíduos gerados durante a perfuração e a produção de poços de petróleo, bem como aprovar o Plano de Emergência Individual, documento necessário para a concessão da licença. Já as atividades *onshore* são de responsabilidade dos órgãos ambientais estaduais (ZAMITH, 2007).

No Brasil, a base orgânica utilizada em fluido de base não aquosa deve atender aos seguintes parâmetros (PETROBRAS, 2013):

- Possuir uma concentração máxima de 10mg/kg de Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos (HPA) a cada lote testado;
- Biodegradável pelo menos tão rápido quanto olefinas internas<sup>4</sup> (C16 a C18);
- Não mais tóxica do que as olefinas nos testes de 10 dias de toxicidade de sedimentos.

O fluido de perfuração de base não aquosa propriamente dito não pode ser descartado diretamente no mar, mas prioritariamente deve ser reutilizado de um poço para outro. Caso contrário, o fluido deve ser encaminhado como resíduo

---

<sup>4</sup> Olefina linear onde a dupla ligação se encontra no meio da cadeia, o que facilita muito a biodegradação do produto.

oleoso para que, em terra, tenha sua disposição final adequada por empresas licenciadas.

Ao término de cada fase com o fluido de base não aquosa, uma amostra do mesmo é coletada para a realização de ensaios de toxicidade aguda, detecção de hidrocarbonetos na formação (Extração em Fase Reversa - RPE), ecotoxicidade em sedimento e determinação de parâmetros como densidade, salinidade e temperatura. Caso o mesmo fluido seja utilizado em todo o poço, a amostra é retirada ao final da última fase (PETROBRAS, 2013).

O IBAMA não permite o descarte de fluido de base não aquosa no mar, enquanto que os cascalhos podem ser descartados caso atendam as especificações de toxicidade, bioacumulação e biodegradabilidade determinados.

Segundo Panisset (2014) para perfurações marítimas, os limites de base orgânica presentes nos cascalhos, de descarte em alto mar, determinados pelo Instituto Brasileiro do Meio Ambiente (IBAMA) são:

- Produto de refino (hidrogenado) ou bases sintéticas – 6,9% (em massa);
- Derivados de ésteres – 9,4% (em massa).

Para que esses valores sejam alcançados, faz-se necessária a utilização de equipamentos de secadores de cascalhos, uma vez que os demais equipamentos extratores de sólidos não conseguem alcançar os teores máximos especificados pelo IBAMA.

Em terra, assim, os cascalhos gerados na perfuração de poços de petróleo vêm sendo dispostos em aterros sanitários ou reciclados como matéria prima na confecção de artefatos diversos da construção civil (FIALHO, 2012).

É de fundamental importância a escolha da concentração dos aditivos usados para a formulação do fluido, tomando como base os dados apresentados pela geologia sobre a formação a ser perfurada. A seguir são apresentados os principais aditivos utilizados na composição de fluidos de perfuração não aquosos.

## A) BASE ORGÂNICA

Existe uma série de bases orgânicas utilizadas em fluidos não aquosos, que vão desde produtos de refino de petróleo, derivados sintéticos provenientes de óleos vegetais, ou moléculas sintetizadas a partir de frações de hidrocarbonetos.

A classificação das bases orgânicas leva em conta, principalmente, os requisitos ambientais, pois os produtos, dependendo da origem, podem se mostrar mais ou menos tóxicos e apresentar biodegradabilidade adequada ou não (GRAY; DARLEY, 2014).

A Tabela 1 mostra os tipos e origem das bases orgânicas utilizadas em fluidos não aquosos (GONÇALVES, 2003).

Tabela 1 – Principais bases orgânicas de fluidos de perfuração não aquoso

<b>BASE ORGÂNICA</b>	<b>ORIGEM</b>
Diesel	Produto de refino
N-parafinas	Frações alifáticas do refino, hidrogenado
Parafinas	Produto de refino hidrogenado
Iso-parafinas	Síntese a partir de hidrocarbonetos de cadeia curta
Linear alfa-olefina	Síntese a partir de hidrocarbonetos de cadeia curta
Olefinas internas	Síntese a partir de hidrocarbonetos de cadeia curta
Ésteres metílicos ou etílicos	Transesterificação de óleos vegetais e metanol/etanol
Ésteres de cadeia longa	Esterificação de ácidos orgânicos e álcoois de cadeia longa
Acetais	Di-éter proveniente de síntese orgânica

Fonte: Gonçalves (2003).

## B) EMULSIFICANTE PRINCIPAL

Os agentes emulsificantes são compostos que contém moléculas com afinidade tanto pela água como pelo óleo, ou seja, com grupos hidrofílicos e

hidrofóbicos, respectivamente, os quais agem para eliminar a incompatibilidade água/óleo. Quando o óleo está em contato com a água, ocorre uma grande tensão interfacial entre as fases. O agente emulsificante atua reduzindo esta tensão interfacial, permitindo a formação da emulsão sem muito gasto de energia, além de aumentar a estabilidade do sistema (DUTCOSKY, 2000).

Muitos dos emulsificantes utilizados para preparar o fluido não aquoso, de modo geral, são à base de sabão de cálcio formado *in situ* pela reação de ácidos orgânicos de alto peso molecular ou aminas derivadas de ácidos graxos, os quais desenvolvem uma emulsão estável e produzem a desejável propriedade de viscosidade e gel (GRAY; DARLEY, 2014).

A eficiência de um emulsificante para fluidos sintéticos depende da base orgânica, da alcalinidade, da salinidade da fase aquosa e da temperatura do sistema. Os valores ótimos destas propriedades, no entanto, devem ser avaliados através de testes pilotos aplicados a cada sistema de fluido (MI SWACO, 2008).

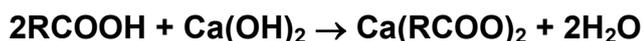
### C) ARGILA ORGANOFÍLICA

A argila bentonítica, usada como agente viscosificante, não pode ser usada sem um prévio tratamento orgânico para que suas superfícies tornem hidrofóbicas e possam ser dispersas em meios orgânicos. Estas argilas depois de tratadas são chamadas de argilas organofílicas, e são geralmente obtidas através da adição, em meio aquoso, de um sal quaternário de amônio cujo cátion substitui na estrutura do argilomineral, o cátion presente disponível que geralmente é o sódio (FERREIRA, 2009).

Alternativas de viscosificantes não argilosos estão disponíveis no mercado. Os chamados modificadores reológicos são normalmente ácidos graxos polimerizados, que possuem ação gelificante. Eles têm vantagens frente as argilas organofílicas por atuarem principalmente nas viscosidades a baixas taxas de cisalhamento, o que possibilita a sustentação de sólidos e carreamento de cascalhos sem aumentar significativamente as perdas de carga de circulação. Para serem eficientes, no entanto os modificadores reológicos necessitam da presença da argila organofílica (MI SWACO, 2008).

#### D) HIDRÓXIDO DE CÁLCIO

O hidróxido de cálcio é necessário em sistemas de emulsão inversa para produzir sabão cálcico com os ácidos graxos, em que o produto formado possui propriedades emulsificantes, de acordo com a reação genérica (SILVA NETO, 2002):



Além de formar o sabão graxo, o hidróxido de cálcio tem como função manter o pH do fluido alcalino, minimizando a corrosão, e combater possíveis contaminações com gases ácidos.

#### E) REDUTOR DE FILTRADO

Tem como objetivo controlar a espessura e características do reboco que é depositado pelo fluido de perfuração nas paredes das formações porosas e permeáveis e reduzir o filtrado que invade essas formações através do reboco.

Após a filtração inicial (*spurt loss*), as estruturas micelares compostas por água, tensoativos e sólidos, dispersas na fase óleo, obstruem rapidamente os poros do substrato poroso (papel de filtro ou testemunho de rocha, por exemplo), formam um reboco fino e de baixa permeabilidade, obstruem os canais porosos na face do substrato e reduzem bastante a perda por filtração. Por isso, os filtrados dos fluidos sintéticos são relativamente baixos embora persista a necessidade de aditivos controladores de filtrado na sua composição (MI SWACO, 2008).

#### F) SALMOURA

A água com cloreto de sódio e/ou cloreto de cálcio é usada para controlar a atividade química, que é de vital importância em qualquer sistema base óleo. O meio ambiente salino fornece uma emulsão mais estável que resiste aos efeitos de sólidos perfurados e incorporados ao sistema (SILVA NETO, 2002).

No campo, os resultados de salinidade são utilizados para identificar o teor salino da água utilizada no preparo do fluido e verificar se a concentração salina do fluido é suficiente para manter os argilominerais inibidos. Além disso, a salinidade pode ser utilizada como indicador de entrada de algum influxo de água salgada da formação ou da perfuração de alguma rocha salina (THOMAS, 2004).

### 3.4.3 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO DE BASE GASOSA

Fluidos de perfuração de base gasosa geralmente são utilizados em zonas com elevada perda de circulação ou depletadas, formação com baixa pressão de poros, formações muito duras, regiões com escassez de água ou glaciais com espessas camadas de gelo (PINTO, 2008). Também pode ser aplicado com o objetivo de reduzir o dano a formação.

Este tipo de fluido geralmente não é recirculado (circuito aberto) e é utilizado com o objetivo de reduzir a pressão hidrostática no poço, devido ao seu baixo peso. Entretanto, este tipo de fluido possui algumas limitações, não sendo recomendado para perfurações em formações que produzem água e possui uma tolerância limitada a incorporação de sal ao fluido (FINK, 2015). Além disso, sistemas que perfuram utilizando fluidos gasosos necessitam de equipamentos especiais, tais como unidades de membrana, compressores, boosters, medidores de vazão, separadores, cabeças rotativas, que são equipamentos muito caros, que podem inviabilizar o custo de utilização deste tipo de fluido.

## 3.5 PROPRIEDADES DOS FLUIDOS DE PERFURAÇÃO

O fluido de perfuração deve ter suas propriedades monitoradas periodicamente através de análises realizadas no próprio campo. Segundo Thomas (2004) as propriedades de controle dos fluidos podem ser físicas ou químicas. As propriedades físicas mais importantes e frequentemente medidas nas sondas são a densidade, a viscosidade, os parâmetros reológicos, as forças géis (inicial e final), os parâmetros de filtração, o teor de sólidos, a razão óleo/água e a estabilidade elétrica (fluidos não aquosos).

As propriedades químicas determinadas com maior frequência nos laboratórios das sondas são o pH, os teores de cloreto (salinidade) e a alcalinidade. Algumas concentrações de sais também são mensuradas (teor de cálcio, magnésio, potássio) dependendo do tipo de fluido utilizado. A seguir serão apresentadas as propriedades avaliadas nessa dissertação.

### 3.5.1 PARÂMETROS REOLÓGICOS

O comportamento do escoamento do fluido de perfuração é função dos seus parâmetros reológicos. Os parâmetros reológicos irão influenciar de maneira direta nas perdas de carga envolvidas no sistema e no carreamento dos cascalhos até a superfície (THOMAS, 2004). No que tange à atividade de perfuração, é interessante que o fluido apresente baixos valores de viscosidade durante o seu bombeio para minimizar os valores de perdas de carga, no entanto, apresente altos valores de viscosidade à baixas vazões ou na condição estática para evitar que o cascalho em suspensão decante no fundo do poço (SOUZA, 2016).

Os fluidos podem ser classificados em função do seu comportamento reológico. Os parâmetros reológicos dependerão do modelo reológico que o fluido de perfuração irá seguir. Os principais modelos reológicos utilizados para a caracterização do escoamento dos fluidos serão apresentados na Seção 3.6 desta dissertação.

### 3.5.2 FORÇAS GÉIS

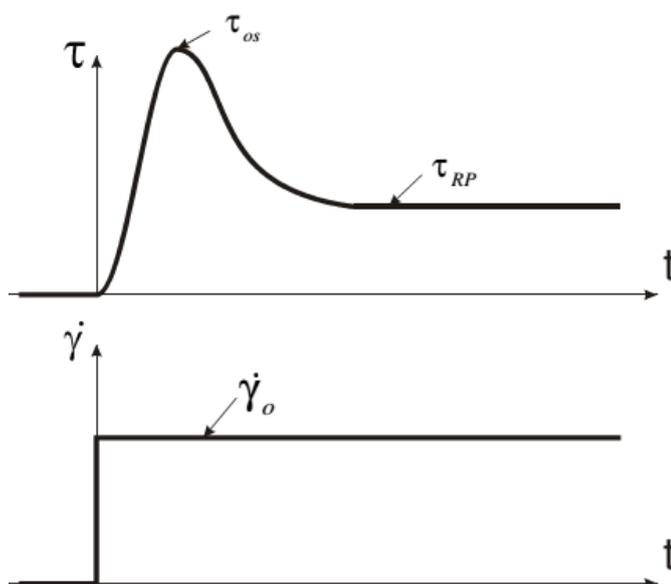
Mewis e Wagner (2009) afirmaram que a tixotropia pode ser definida como um decréscimo contínuo da viscosidade com o tempo quando uma amostra que tenha estado previamente em repouso é submetida ao escoamento e a subsequente recuperação da viscosidade no tempo quando o escoamento é descontinuado.

Em sistemas sólido-líquidos, a tixotropia é causada pela presença de partículas carregadas eletricamente que se encadeiam umas às outras, formando uma matriz rígida. Após um período de repouso, o fluido tixotrópico não escoar, a menos que uma tensão, igual ou superior ao limite de escoamento, seja aplicada (AMORIM, 2003).

Segundo Machado (2002), muitas dispersões não apenas apresentam um potencial de orientação das partículas com o repouso, como também uma dependência da interação inter-partículas com o tempo. A geração de uma estrutura tridimensional, denominada gel, suportada por ligações iônicas e pontes de hidrogênio, é a responsável pela elevação da viscosidade do fluido tixotrópico, em repouso ou a baixas taxas de cisalhamento. Esta estrutura pode ser facilmente rompida, uma vez que essas ligações atrativas são fracas.

Atualmente, as formas mais comuns de se mensurar a tixotropia são os testes de inicialização (*start-up tests*), nos quais a amostra, a partir do repouso, é abruptamente submetida a uma taxa de cisalhamento (tensão de cisalhamento) constante. A aplicação de uma taxa de cisalhamento constante ( $\dot{\gamma}_0$ ) resulta em um pico de tensão ( $\tau_{os}$ ) (*overshoot*), como esquematizado na Figura 4, seguido pelo gradual decaimento até um valor em regime permanente ( $\tau_{RP}$ ) (ROCHA, 2010).

Figura 4 – Resposta de um fluido tixotrópico gelificado em um teste de inicialização



Fonte: Rocha (2010)

Usualmente, uma alta taxa de cisalhamento é aplicada inicialmente para eliminar os efeitos de cisalhamento anteriores. Após este pré-cisalhamento, a amostra é posta em repouso por um tempo estipulado e em seguida o teste é executado. A tensão de pico ( $\tau_{os}$ ) pode então ser estudada como uma função do tempo que a amostra permaneceu em repouso. A intensidade do pico de tensão em

função do tempo prévio de repouso fornece uma indicação da recuperação tixotrópica após o cisalhamento (MEWIS e WAGNER, 2009).

Segundo Gray e Darley (2014), a força gel também é um parâmetro de natureza reológica que indica o grau de gelificação devido à interação elétrica entre partículas dispersas. Os valores de forças gel determinados em testes de campo são usualmente denominados como força gel inicial, que seria uma medida de reologia feita no momento exato da parada de circulação e a força gel final, que é a medida feita após um tempo da parada de circulação. A força gel inicial mede a resistência inicial para colocar o fluido em escoamento. A força gel final mede a resistência do fluido para reiniciar o escoamento quando este fica certo tempo em repouso. A diferença entre esses dois valores é denominada força gel, que representa a força resistiva desenvolvida pela formação do estado gel durante o repouso, indicando o grau de tixotropia do fluido estudado.

Machado (2002) destaca que a medida da força gel inicial é menor, pois a leitura é feita no momento em que houve a parada de circulação e o fluido ainda não se agregou suficientemente para formar um gel rígido. Sendo assim, a força necessária para quebrar esse gel ao submetê-lo novamente ao cisalhamento não é tão grande, enquanto que para o gel final, o tempo de parada de circulação até submeter o fluido novamente à circulação, é um pouco maior, possibilitando a agregação das partículas possibilitando a formação de um gel mais rígido, ou seja, mas difícil de quebrar.

O efeito tixotrópico no fluido de perfuração é importante para evitar a sedimentação dos detritos gerados durante a operação de perfuração, bem como em situações em que é necessário interromper a circulação do fluido. Nesta situação, o fluido permanece em repouso no poço e deve manter os sólidos em suspensão. A tixotropia é uma propriedade desejável aos fluidos de perfuração, contudo deve ser cuidadosamente controlada, pois se excessiva, o fluido poderá causar erosão nas paredes do poço em virtude de sua elevada capacidade de carregamento. Desta forma, deve-se ter um controle adequado da reologia do fluido, pois estas características interferem na limpeza e na erosão do poço, na suspensão e no carregamento de sólidos e, principalmente, no sucesso da perfuração (AMORIM, 2003).

### 3.5.3 TEOR DE CLORETOS OU SALINIDADE

O teste de salinidade de um fluido é realizado através de uma análise volumétrica de precipitação feita por titulação dos íons cloretos. Esta salinidade é expressa em mg/L de cloretos, mg/L ou ppm de NaCl equivalente.

Nas determinações de campo, os resultados de salinidade são usados, principalmente, para identificar o teor salino da água de preparo do fluido e controlar a salinidade de fluidos inibidos com sal. Os sais presentes no fluido desempenham uma função importante na inibição do inchamento de argilas. Além disso, é possível identificar perfuração de rocha ou domo salino e monitorar eventuais influxos de água da formação no fluido pela variação de salinidade do mesmo (FONSECA, 2012).

Nos fluidos de base não aquosa o componente capaz de interagir quimicamente com as formações ativas de subsuperfície é a fase aquosa emulsionada. Portanto, a composição da fase aquosa é um fator a ser considerado na caracterização da capacidade inibitiva dos fluidos base não aquosa. Quando as formações atravessadas são compostas de folhelhos (rocha sedimentar argilosa) não hidratáveis, pode-se fazer uso de água doce ou de água do mar. Contudo, para a perfuração de formações espessas de folhelhos argilosos, hidratáveis e plásticos é necessário aumentar a concentração de eletrólitos na água. Os eletrólitos mais usados para reduzir a atividade química da fase aquosa são o cloreto de sódio (NaCl) e o cloreto de cálcio ( $\text{CaCl}_2$ ). O cloreto de cálcio é bem mais solúvel do que o cloreto de sódio e permite um intervalo maior de atividade, no entanto ele apresenta um custo mais elevado havendo, na maioria das vezes, uma preferência maior pelo cloreto de sódio devido a este fator. A adição desses sais na água de composição dos fluidos base não aquosa visa aproximar o potencial químico da água contida nos folhelhos, evitando assim o seu inchamento ou a sua desidratação (MI SWACO, 2008).

### 3.5.4 ESTABILIDADE ELÉTRICA

A estabilidade elétrica é a medida da voltagem requerida para iniciar o transporte de corrente elétrica. Sabe-se que o óleo não é condutor de corrente elétrica. O transporte de eletricidade é estabelecido entre os polos do eletrodo

quando as gotas de água emulsificadas coalescem formando uma ponte ou circuito contínuo (Fann Instruction Manual, 2012).

A estabilidade elétrica de uma emulsão é um indicativo de quão fortemente a água está emulsionada numa base orgânica. Altos valores indicam uma emulsão mais forte e, portanto, um fluido mais estável (PEREZ, 2008).

No teste de estabilidade elétrica, a voltagem é aumentada através dos eletrodos de um sensor de dimensões fixas até que as gotículas de água conectem-se formando uma ponte que feche o circuito. A magnitude da voltagem requerida para quebrar a emulsão completando o circuito representa a estabilidade elétrica da emulsão expressa em volts (STEFAN, 1991). Alguns dos mais importantes fatores que influenciam a estabilidade elétrica são (MI SWACO, 2008):

**CONCENTRAÇÃO DE ÁGUA** – Altas concentrações de água diminuem a estabilidade elétrica porque diminui a distância entre as gotículas de água, o que facilita o fechamento do circuito elétrico causado pela coalescência das gotículas.

**SÓLIDOS MOLHADOS POR ÁGUA** – Reduzem a estabilidade da emulsão. Sólidos molhados por água atuam como se fossem gotículas de água com respeito à condutividade elétrica. Na verdade, eles formam aglomerados de sólidos que atuam como se fossem grandes gotículas de água que tendem a coalescer e diminuir a estabilidade da emulsão.

**ENERGIA DA EMULSÃO** – As gotículas de água são maiores e mais fracamente emulsionadas em um fluido novo e ainda não totalmente estabilizado, o que resulta em baixos valores de estabilidade elétrica. O incremento do cisalhamento e temperatura aumenta a estabilidade do sistema. O tamanho das gotículas e a concentração dos emulsionantes governam a estabilidade da emulsão.

**TEMPERATURA** – A temperatura na qual é medida a estabilidade elétrica causam variações nos valores lidos de estabilidade elétrica. As medidas devem ser feitas na mesma temperatura, os valores mais comuns são 120 °F, 135 °F e 150 °F.

**CONCENTRAÇÃO DE SAL** – A condutividade elétrica da água aumenta com o incremento da concentração de sal. Pelo baixo custo associado, o sal geralmente utilizado em fluidos de perfuração é o cloreto de sódio. O aumento na concentração de sal normalmente causa uma pequena redução na estabilidade elétrica. A adição de sal moído no sistema afeta temporariamente a estabilidade da emulsão, até que todo o sal entre na fase aquosa. Se o tratamento for muito grande pode ocorrer inclusive à quebra da emulsão.

**SATURAÇÃO** – Quando a fase aquosa é saturada com sal, especialmente com o cloreto de cálcio, o sal irá precipitar como um sólido molhado por água, o que irá reduzir a estabilidade da emulsão. Quando se perfura formações salinas deve se ter especial atenção à quantidade e tipo de sal para evitar situações de instabilidade da emulsão. Pequenas adições de água doce seria uma boa técnica nestes casos.

**ADENSANTES** – Fluidos de alta densidade, adensados com hematita ou outros adensantes especiais normalmente apresentam menores valores de estabilidade elétrica do que aqueles adensados com barita.

Segundo Perez (2008), fluidos de emulsão inversa recentemente preparados usualmente apresentam baixos valores de estabilidade elétrica. O fluido somente irá adquirir a estabilidade quando submetido à temperatura do fundo de poço, e quando sofrer o cisalhamento na broca. Uma vez iniciada a perfuração, a barita, as argilas organofílicas e os próprios sólidos perfurados finamente divididos, irão ajudar a estabilizar a emulsão, pois os mesmos serão adsorvidos na interface entre as gotículas de água e a fase contínua.

Segundo Gonçalves (2003), o valor medido da estabilidade elétrica não assegura a estabilidade ou não da emulsão, ele deve ser encarado como o indicativo de uma tendência, e os valores absolutos devem ser comparados com valores prévios. Uma medida de estabilidade elétrica de 200 V em um fluido pode indicar uma estabilização se estas medidas vêm se repetindo por vários dias. Por outro lado, uma medida de 400 V em outro fluido pode significar que o sistema está se instabilizando, se as medidas anteriores estavam na ordem de 800 V. Quando se observa uma queda contínua da estabilidade elétrica, ou quando ocorre uma repentina queda dos valores lidos deve-se tomar uma providência, pois se pode estar em um processo de enfraquecimento da emulsão, ou pior, na eminência de uma quebra.

### 3.5.5 ANÁLISES TÉRMICAS

Análises térmicas podem ser definidos como um grupo de técnicas nas quais uma propriedade física de uma substância e/ou seus produtos de reação é medida como função da temperatura, enquanto a substância é submetida a um programa controlado de temperatura. Por esta definição, para que uma técnica térmica seja

considerada como termoanalítica, três critérios devem ser satisfeitos (IONASHIRO, 2004):

- Uma propriedade física tem que ser medida (massa, temperatura, entalpia, deformação);
- A medida deve ser expressa (direta ou indiretamente) como função da temperatura;
- A medida tem que ser feita sob um programa controlado de temperatura.

Hatakeyama (1999) descreveu algumas das vantagens da análise térmica sobre outros métodos analíticos: a amostra pode ser estudada sobre uma grande faixa de temperatura usando vários programas de temperatura; quase todas as formas físicas da amostra (sólido, líquido ou gel) podem ser usadas; uma pequena quantidade de amostra (0,1 g – 10 mg) é requerida; a atmosfera na vizinhança da amostra pode ser padronizada; o tempo requerido para completar o período de experimento é de alguns minutos a algumas horas; e os instrumentos de análise térmica têm preços razoáveis.

As técnicas térmicas mais difundidas e utilizadas são: Análise Termogravimétrica (TGA), Termogravimetria Derivada (DTG), Análise Térmica Diferencial (DTA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). Estas técnicas permitem obter informações com respeito à: variação de massa, estabilidade térmica; pureza, ponto de fusão, ponto de ebulição, calores de transição, calores específicos, diagramas de fase, cinética da reação, estudos de catalisadores, transições vítreas, entre outras (IONASHIRO, 2004).

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 submetido a aquecimento ou resfriamento, resultante de uma transformação física ou química em função do tempo ou temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

Nas curvas TG, a perda de massa é caracterizada por duas temperaturas (no eixo horizontal)  $T_i$  e  $T_f$ . De acordo com Ionashiro (2004),  $T_i$  é a temperatura inicial de decomposição e  $T_f$  é a temperatura final. A temperatura inicial de decomposição é a

temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge o valor que a termobalança é capaz de detectar. A temperatura final é a temperatura na qual a variação de massa acumulada atinge seu valor máximo de degradação, correspondendo ao término da reação. A diferença entre essas duas temperaturas ( $T_f - T_i$ ) é chamada de intervalo de reação.

Segundo Matos *et al.* (2009), a temperatura em que se inicia a perda de massa é a temperatura inicial do evento, ou seja, o ponto onde a amostra deixou de ser estável termicamente e iniciou a liberação de substâncias voláteis. A temperatura *onset* ( $T_{onset}$ ) corresponde ao início extrapolado do evento térmico, e na prática é utilizada nas análises das curvas, pois é mais fácil de ser determinada que a temperatura inicial. Já a temperatura de pico (ponto de inflexão da curva TG) é o momento em que a massa está variando mais rapidamente. A temperatura final indica o final da etapa de perda de massa (liberação total das substâncias voláteis), e a temperatura *endset* ( $T_{endset}$ ) será o final do evento térmico extrapolado.

A técnica DTG visa facilitar a avaliação e melhorar a visualização da curva da TG, ela surgiu do desenvolvimento de instrumentos capazes de registrar, automaticamente as derivadas dessas curvas. Essa derivada auxilia no esclarecimento dos passos da curva de TG, isso porque no lugar da curva degrau (estágio de decomposição correspondente à variação da massa), a curva de DTG fornece um pico de fácil observação. Os picos determinam áreas proporcionais às variações de massa, tornando as informações, visualmente mais acessíveis (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009).

A calorimetria diferencial convencional (DSC), monitora a diferença de energia liberada ou fornecida entre a amostra (sistema reagente) e a referência (sistema inerte), em função da temperatura, quando ambos os sistemas são submetidos a um programa de temperatura controlado. As mudanças de temperatura na amostra são causadas por rearranjos induzidos por mudanças de fase, reação de desidratação, reações de dissociação ou decomposição, reação de oxidação ou redução, gelatinização e outras reações químicas.

### 3.5.6 ESTABILIDADE OXIDATIVA

Óleos e gorduras são produtos susceptíveis ao processo de oxidação, devido à sua composição química. Entre os fatores que afetam ou catalisam a oxidação

desses lipídios, os mais importantes são: presença de insaturação nos ácidos graxos, luz, temperatura, presença de pró-oxidantes (como metais e clorofila), enzimas, metaloproteínas, micro-organismos e condições de armazenamento (McCLEMENTS e DECKER, 2007).

A estabilidade oxidativa é definida como a resistência da amostra à oxidação, sendo expressa pelo período de indução – tempo entre o início da medição e o momento em que ocorre um aumento brusco na formação de produtos da oxidação (ANTONIASSI, 2001). A estabilidade oxidativa do biodiesel está diretamente relacionada com o grau de insaturação dos alquilésteres presentes, como também, com a posição das duplas ligações na cadeia carbônica. A concentração de alquilésteres com alto grau de insaturação varia de acordo com a matéria prima utilizada na produção do biodiesel (MEHER, 2006).

Quanto maior o número de insaturações, mais susceptível está a molécula à degradação tanto térmica quanto oxidativa, formando produtos insolúveis que ocasionam problemas de formação de depósitos e entupimento do sistema de injeção de combustível do motor. Antioxidantes naturais dos óleos vegetais promovem uma maior estabilidade à oxidação (ex.: tocoferóis), no entanto, estes podem ser perdidos durante o processo de refino ou por degradação térmica (FERRARI *et al.*, 2005).

A alta temperatura e a exposição ao ar são fatores importantes que afetam a estabilidade do biodiesel, contudo, esta é significativamente afetada quando estes dois fatores estão presentes ao mesmo tempo (LEUNG, 2006). A presença de água no biodiesel pode também promover a oxidação (oxidação hidrolítica), no entanto, em menor extensão.

Para se avaliar a estabilidade oxidativa ou a sua suscetibilidade à oxidação, o biodiesel é submetido a teste de oxidação acelerada. A estabilidade à oxidação é um parâmetro de grande importância na qualidade do biodiesel, cuja determinação baseia-se na metodologia de ensaio acelerado originalmente proposta por Hadorn e Zurcher (ANTONIASSI, 2001). Esta análise é comumente conhecida como método Rancimat.

Neste método, uma amostra do alquiléster (biodiesel) é mantida em um recipiente, a temperatura de 110 °C e sob um fluxo de ar. Neste momento começam a se formar os peróxidos, que são os principais produtos formados na primeira etapa de oxidação do biodiesel. Com o processo de oxidação continuada, são formados

compostos orgânicos voláteis, dentre estes, ácidos orgânicos de baixa massa molecular. Estes compostos são transportados pelo fluxo de ar para outro recipiente contendo água destilada, onde a presença dos ácidos orgânicos é então detectada pelo aumento da condutividade no sistema. O tempo decorrente até a detecção dos ácidos orgânicos é denominado de período de indução (LÔBO *et al.*, 2009).

Como a base utilizada para os fluidos de perfuração estudados é o biodiesel, faz-se necessário avaliar a estabilidade oxidativa do fluido produzido.

### 3.6 FUNDAMENTOS DE REOLOGIA

A reologia é definida como a ciência que envolve os conhecimentos da deformação e do escoamento da matéria quando submetida a esforços originados por forças externas (BARNES *et al.*, 1993).

De acordo com Barra (2004), no caso dos sólidos, as leis descrevem a alteração do volume, tamanho e forma do corpo. Já o fluido é regido por leis que irão descrever a variação da taxa de deformação em função da tensão à qual o fluido foi submetido. Através da medição de determinadas medidas no fluido, é possível determinar como esse fluido irá escoar sob diversas condições de temperatura, pressão e taxa de cisalhamento.

O escoamento dos fluidos pode ser descrito por modelos que relacionam a taxa de deformação com as forças ou tensões aplicadas. Deste modo, os fluidos podem ser classificados como Newtonianos (a tensão de cisalhamento varia linearmente com a taxa de deformação) e como não-Newtonianos.

#### 3.6.1 FLUIDOS NEWTONIANOS

Segundo a Equação de Newton da Viscosidade, a relação entre a tensão de cisalhamento e o gradiente local de velocidade é definida através de uma relação linear, sendo a constante de proporcionalidade, a viscosidade do fluido, conforme indica a Equação (2). Todos os fluidos que seguem este comportamento são denominados fluidos newtonianos.

$$\tau = -\mu\dot{\gamma} \quad (2)$$

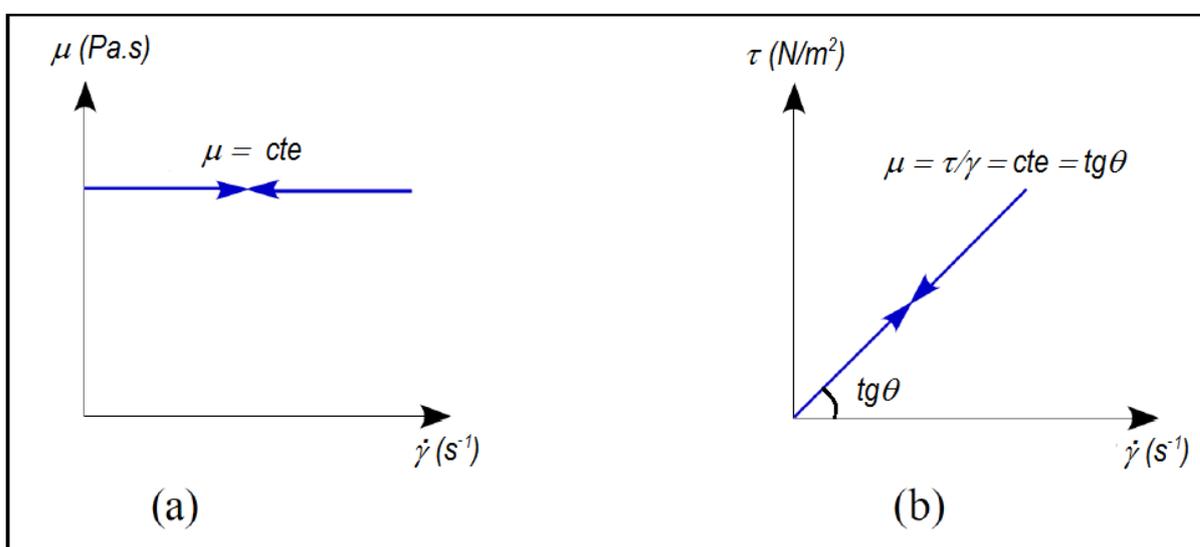
Onde:  $\tau$  – Tensão de cisalhamento ( $\text{N/m}^2$ )

$\mu$  – Viscosidade absoluta ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ )

$\dot{\gamma}$  – Gradiente de velocidade ou taxa de deformação ( $\text{s}^{-1}$ )

A Figura 5 ilustra o comportamento de um fluido Newtoniano relacionando à viscosidade e a tensão de cisalhamento com a taxa de deformação, sendo a temperatura e pressão constantes. Estes diagramas são chamados de curva de fluxo ou reograma.

Figura 5 – Curvas de viscosidade (a) e de tensão (b) em função da taxa de cisalhamento para fluidos newtonianos



Fonte: Barra (2004)

Em fluidos Newtonianos, mudanças ocorridas na taxa de cisalhamento não são capazes de afetar a viscosidade (SCHRAMM, 2006). A viscosidade absoluta não depende da taxa de cisalhamento ou da quantidade de deformação, mas é uma constante de proporcionalidade entre tensão e a taxa de deformação, característica de cada material (DEALY; WISSBRUM, 1999). Além da característica do material, a viscosidade única e absoluta é somente influenciada pela temperatura e pressão. Essa classe de fluido abrange todos os gases e líquidos não poliméricos e pseudo-homogêneos. Exemplos: ar, água, soluções de sacarose e óleos vegetais (SHIROMA, 2012).

### 3.6.2 FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS

Para os fluidos não Newtonianos, a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento não é constante, em escoamento laminar. Entretanto, para se classificar este tipo de fluido, deve-se observar o aspecto da curva de fluxo e verificar qual modelo representa melhor o referido fluido. Diferente dos fluidos Newtonianos, os não Newtonianos a viscosidade varia com a magnitude do par taxa de cisalhamento e tensão de cisalhamento (MACHADO, 2002), além da clássica dependência com a temperatura e composição.

A maioria das dispersões, emulsões, espumas, soluções poliméricas, polímeros fundidos, fluidos biológicos e pastas, ou seja, todos os fluidos formados por partículas relativamente grandes ou de estrutura mais complexa, incluindo-se os fluidos de perfuração, são não-Newtonianos (SOUZA, 2016).

Para estes fluidos, já não existe uma viscosidade dinâmica única, pois a mesma é um parâmetro do modelo de Newton, só tendo sentido para fluidos representados por este modelo. Entretanto, costuma-se utilizar ainda o conceito de viscosidade aparente ou efetiva, definida como a razão entre a magnitude da tensão cisalhante e a taxa de cisalhamento, representada na Equação 3.

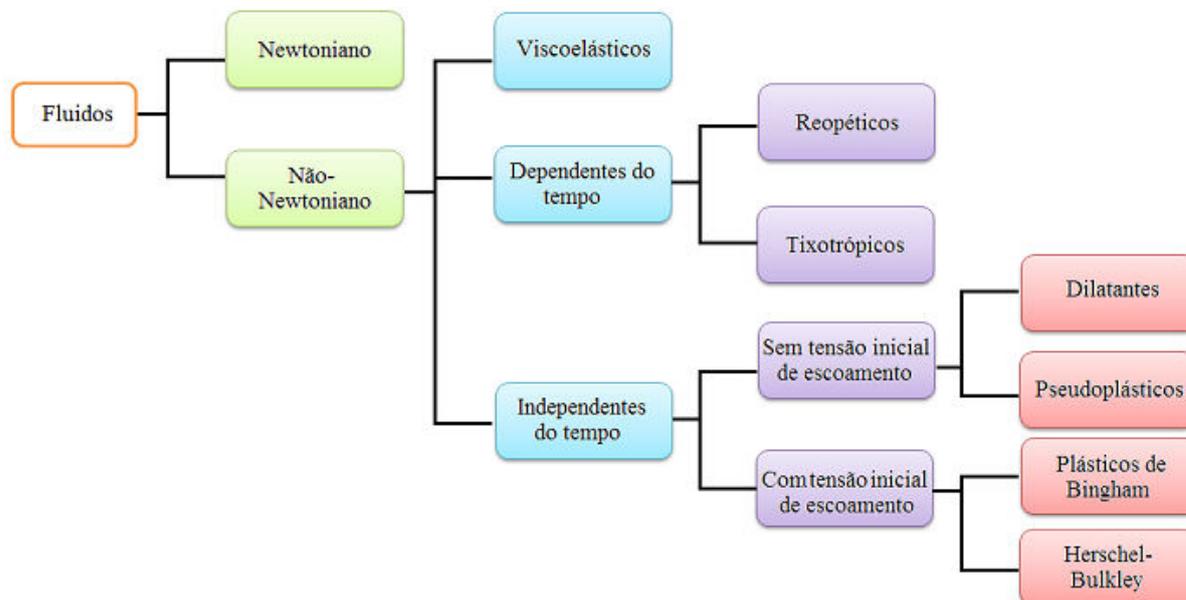
$$\mu_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (3)$$

Sendo  $\mu_a$  a viscosidade aparente válida para uma determinada taxa de cisalhamento  $\tau$  e taxa de deformação  $\dot{\gamma}$ . Para cada tipo de fluido há um modelo específico para viscosidade aparente.

Os fluidos não newtonianos podem ser classificados em: independentes do tempo e dependentes do tempo (fluidos com memória), conforme pode ser visto na Figura 6.

Inicialmente, serão abordados os fluidos cujas propriedades não dependem do tempo, em seguida os fluidos com propriedades dependentes do tempo e, por fim, os fluidos viscoelásticos.

Figura 6 – Classificação geral de fluidos segundo o seu comportamento reológico



Fonte: Barra (2004)

### 3.6.2.1 FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS INDEPENDENTES DO TEMPO

Fluidos não Newtonianos que apresentam comportamento reológico independente do tempo, sob condições de temperatura e composição constantes, apresentando a viscosidade aparente dependente somente da taxa de deformação e da tensão de cisalhamento (STEFFE, 1996). Tais fluidos podem ser subdivididos em duas categorias: fluidos que precisam de uma tensão de cisalhamento inicial  $\tau_0$  para escoar e fluidos que não precisam da referida tensão.

#### A) FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS SEM TENSÃO RESIDUAL

O modelo de potência é o modelo mais simples que pode representar tanto fluidos em que a viscosidade aparente diminui com o aumento de taxa de cisalhamento, chamados pseudo-plásticas, quanto fluidos em que a viscosidade aparente aumenta com o aumento de taxa de cisalhamento, chamados dilatantes. Este modelo foi proposto independentemente por Ostwald e Waele, e é dado pela Equação (4):

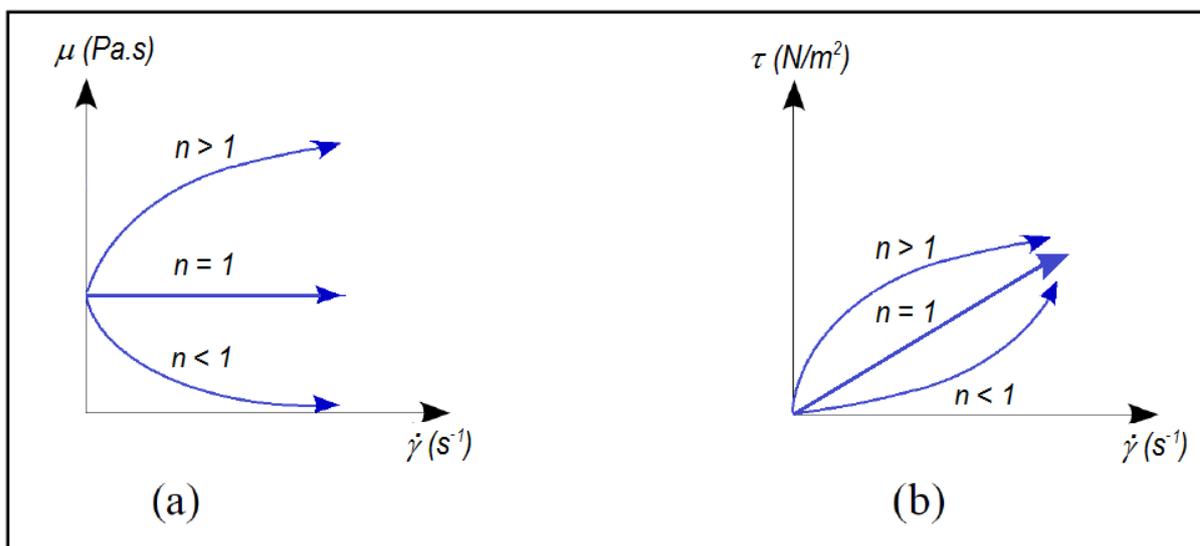
$$\tau = k\dot{\gamma}^n \quad (4)$$

De modo que  $k$  é chamado índice de consistência e  $n$  é chamado de índice de comportamento ou índice de escoamento, sendo ambos os parâmetros do modelo.

No modelo de Ostwald Waale ou modelo de potência, o índice de consistência  $k$  indica o grau de resistência do fluido diante do escoamento, enquanto que o índice de comportamento  $n$  indica fisicamente o afastamento do fluido do comportamento Newtoniano (BOURGOYNE *et al.*, 1991).

A Figura 7 ilustra o comportamento da tensão de cisalhamento e da viscosidade aparente *versus* a taxa de cisalhamento para o fluido descrito pelo modelo de potência.

Figura 7 – Curvas de viscosidade (a) e de tensão (b) em função da taxa de cisalhamento para fluidos de potência



Fonte: Adaptado de Barra (2004)

Se  $n = 1$ , a Equação 4 se reduz à Equação 2, de modo que o fluido de potência se reduz ao fluido Newtoniano, e  $k = \mu$ .

Se  $n < 1$ , a Equação 4 representa um fluido pseudo-plástico, em que a viscosidade aparente é reduzida com o aumento da taxa de cisalhamento do fluido. Ou seja, um fluido de potência com  $n < 1$  escoa mais facilmente quanto maior a agitação a que é submetido.

Se  $n > 1$ , a Equação 4 representa um fluido dilatante, em que a viscosidade aparente aumenta com o aumento da taxa de cisalhamento do fluido. Ou seja, um fluido de potência com  $n > 1$  apresenta maior dificuldade em escoar quanto maior a agitação a que é submetido.

Os sistemas pseudo-plásticos possuem partículas dispersas com formas irregulares, tais como filamentos, placas planares e gotas. Esses materiais mantêm certa ordem interna irregular, sendo caracterizados, portanto, por uma alta resistência interna contra o escoamento, ou seja, alta viscosidade. Com o aumento da taxa de deformação, muitas partículas dispersas alinham-se na direção do escoamento, o que facilita o deslizamento, reduzindo a viscosidade (MACHADO, 2002). As emulsões e as soluções de polímeros ou de macromoléculas lineares são os exemplos mais típicos da indústria do petróleo.

Baixos valores para o índice de comportamento são desejáveis em fluidos de perfuração, pois reduzem a viscosidade aparente sob altas taxas de cisalhamento, facilitando o bombeio do fluido para dentro do poço e aumentam a viscosidade aparente sob baixas taxas de cisalhamento, minimizando a decantação de cascalho no fundo do poço (GRAY; DARLEY, 2014).

Os fluidos dilatantes são substâncias que apresentam um aumento de viscosidade aparente com a tensão de cisalhamento e possuem a inclinação maior que a unidade ( $n > 1$ ). De acordo com Livi (2012), um fluido dilatante é imaginado como contendo somente líquido suficiente para encher os espaços vazios entre as partículas em repouso ou submetidas a velocidades de cisalhamento muito baixas. Para esses casos, o fluido é quase newtoniano. Como as partículas se movem umas sobre as outras rapidamente, elas necessitam de mais espaço e o fluido como um todo dilata. Como não existe líquido suficiente para preencher os espaços vazios maiores, a viscosidade aparente aumenta. Suspensões de amido, soluções de farinha de milho e açúcar, suspensões de silicato de potássio e areia são exemplos de fluidos dilatantes.

## B) FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS COM TENSÃO RESIDUAL

Diversos fluidos apresentam um comportamento mecânico de um material quando submetidos a uma tensão menor que um determinado limite ( $\tau_0$ ), e um

comportamento fluido quando ultrapassada essa tensão ( $\tau > \tau_0$ ). O primeiro modelo apresentado para representar esse comportamento foi o proposto por Eugene Cook Bingham e os fluidos que seguem esse modelo são geralmente chamados de “plásticos de Bingham”, ou fluidos “Binghamianos” (SOUZA, 2016).

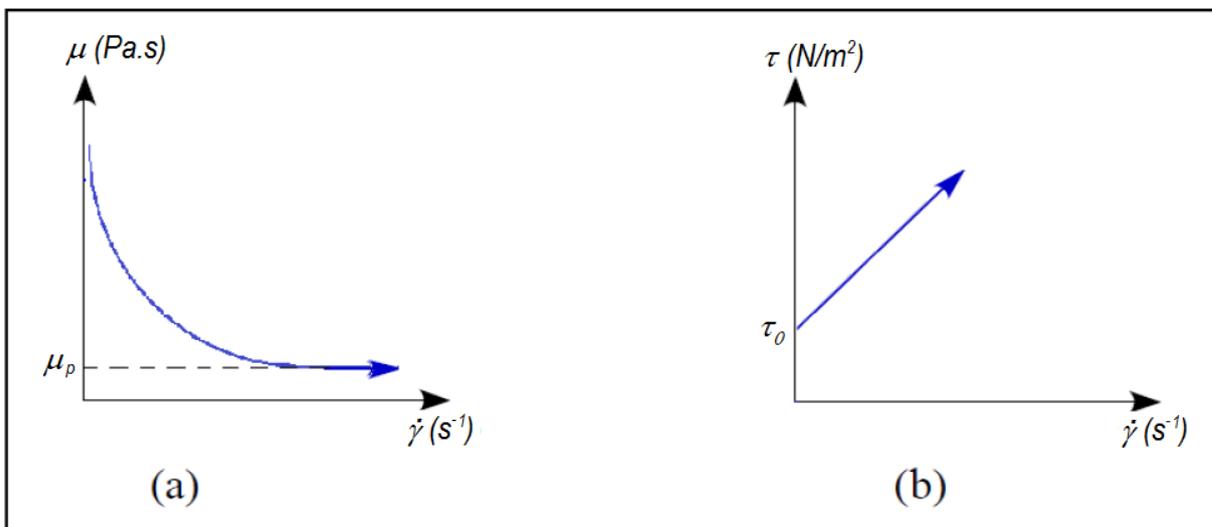
Os fluidos plásticos ou de Bingham são fluidos que escoam após vencerem a tensão de cisalhamento inicial  $\tau_0$ , resultando em um comportamento linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação (SCHRAMM, 2006). O modelo é dado pelo conjunto de equações a seguir:

$$Se \tau > \tau_0 \begin{cases} \tau = \tau_0 + \mu_p \dot{\gamma} & (5) \\ \mu_{ap} = \frac{\tau_0 + \mu_p \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} & (6) \end{cases}$$

$$Se \tau \leq \tau_0 \begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & (7) \\ \mu_{ap} = \infty & (8) \end{cases}$$

Onde  $\mu_p$  é a viscosidade plástica e  $\tau_0$  é a tensão limite de escoamento, também conhecida como tensão residual. As curvas de fluxo e viscosidade para o modelo de Bingham podem ser vista na Figura 8. Trata-se de uma reta com coeficiente angular igual a  $\mu_p$ , e coeficiente linear igual a  $\tau_0$ . Observa-se no gráfico que, para  $\tau < \tau_0$ , a taxa de cisalhamento é igual à zero, mostrando que o fluido não escoa.

Figura 8 – Curvas de viscosidade (a) e de tensão (b) em função da taxa de cisalhamento para fluidos binghamianos



Sob aspecto reológico, Machado (2002) exemplifica que fluidos plásticos são dispersões que, em repouso, podem formar uma rede estruturada inter-partículas ou intermoléculas, devido às forças de atração polares e/ou de Van der Waals. Essas forças restringem a mudança posicional de um elemento de volume e confere ao sistema uma estrutura semi-sólida de alta viscosidade. Quando a força externa aplicada sobre o sistema é menor que a força equivalente que forma a rede, ocorre apenas uma deformação elástica no sistema. Caso contrário, a rede se desfaz e provoca uma mudança irreversível em um elemento de volume. A tensão que ultrapassa esse volume é denominada limite de escoamento real ou tensão residual,  $\tau_0$ .

Como diversos fluidos apresentam comportamento de viscosidade aparente decrescente com a taxa de cisalhamento segundo uma curva de fluxo ( $\tau$  versus  $\dot{\gamma}$ ) que não é reta, mas sim uma curva com a concavidade voltada para baixo, de modo semelhante ao modelo de potência (com  $n < 1$ ), mas se comportam como sólido abaixo de uma determinada tensão mínima, de modo semelhante ao modelo de Bingham, foram elaborados diversos modelos simples que englobam os dois efeitos, ou seja, têm uma tensão limite de escoamento e uma curva de fluxo curva (SCHWALBERT, 2013).

Como diversos fluidos apresentam comportamento de viscosidade aparente decrescente com a taxa de cisalhamento segundo uma curva de fluxo ( $\tau$  versus  $\dot{\gamma}$ ) que não é reta, mas sim uma curva com a concavidade voltada para baixo, de modo semelhante ao modelo de potência (com  $n < 1$ ), mas se comportam como sólido abaixo de uma determinada tensão mínima, de modo semelhante ao modelo de Bingham, foram elaborados diversos modelos que englobam os dois efeitos, ou seja, têm uma tensão limite de escoamento e uma curva de fluxo não linear.

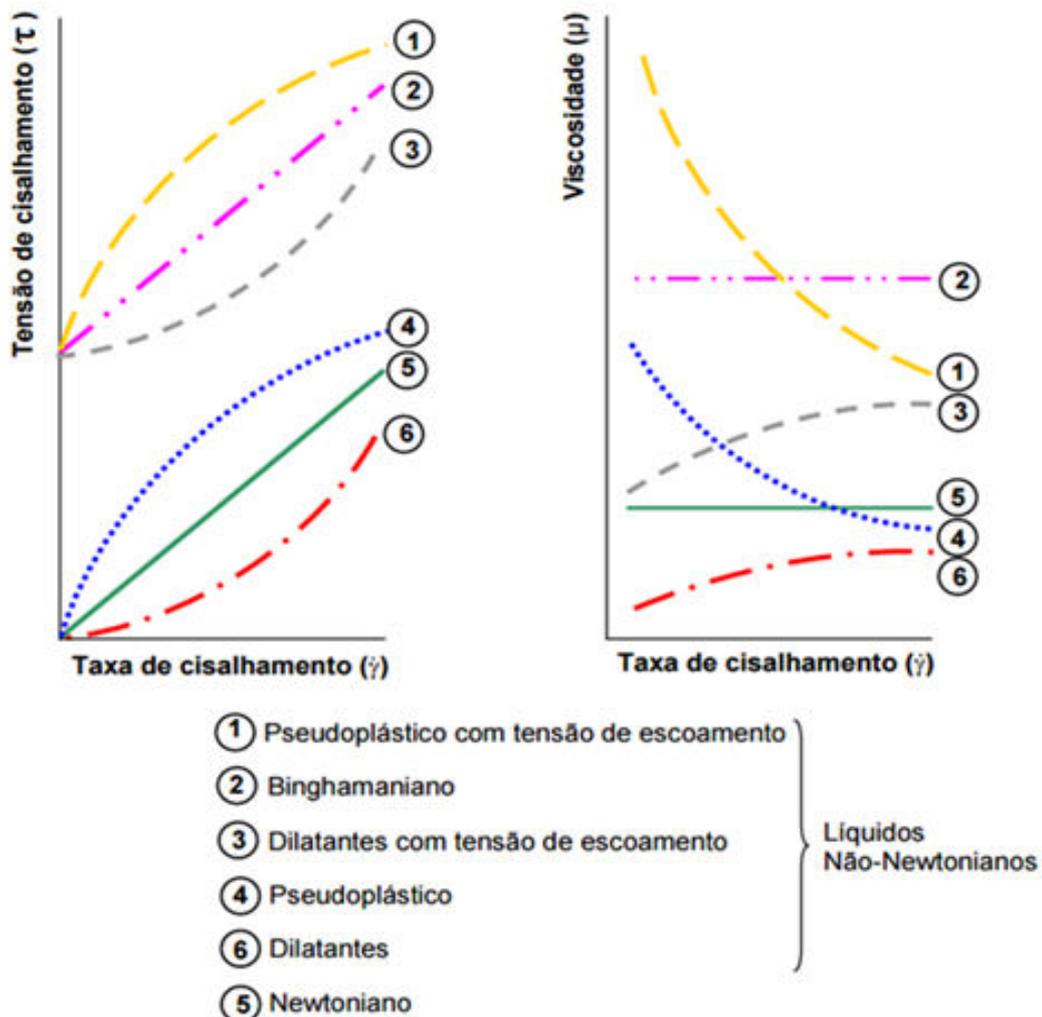
O mais simples desses modelos é o Herschel-Bulkley, também conhecido como fluido de potência modificado. Este tipo de fluido também necessita de uma tensão inicial para começar a escoar. Entretanto, a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação não é linear. Esta relação depende do expoente adimensional  $n$ , característico para cada fluido e depende de três parâmetros reológicos: o limite de escoamento  $\tau_0$ , índice de comportamento  $n$  e o índice de consistência  $k$ . O modelo é dado pelo conjunto de equações a seguir:

$$Se \tau > \tau_0 \begin{cases} \tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n & (9) \\ \mu_{ap} = \frac{\tau_0}{\dot{\gamma}} + k\dot{\gamma}^{n-1} & (10) \end{cases}$$

$$Se \tau \leq \tau_0 \begin{cases} \dot{\gamma} = 0 & (11) \\ \mu_{ap} = \infty & (12) \end{cases}$$

Naturalmente, quanto maior o número de parâmetros, melhores são os ajustes dos dados experimentais e mais bem representados são os modelos, mas também mais complexa é a estimação dos parâmetros. A Figura 9 mostra um reograma os fluidos apresentados. Vale salientar que existem outros modelos reológicos mais sofisticados que podem ser utilizados para caracterizar fluidos.

Figura 9 – Curvas de tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para fluidos com propriedades reológicas independentes do tempo



Fonte: Adaptado de Schramm (2006)

O modelo mais empregado no tratamento dos fluidos de perfuração é o modelo Binghamiano, cujas componentes de viscosidades são a viscosidade plástica,  $\mu$ , e o limite de escoamento,  $\tau_0$  (MACHADO, 2002). Tais parâmetros são determinados experimentalmente em campo utilizando-se o viscosímetro Fann, que apesar de sua simplicidade, atende à exigência de respostas rápidas durante a operação de perfuração de um poço.

### 3.6.2.2 FLUIDOS NÃO NEWTONIANOS DEPENDENTES DO TEMPO

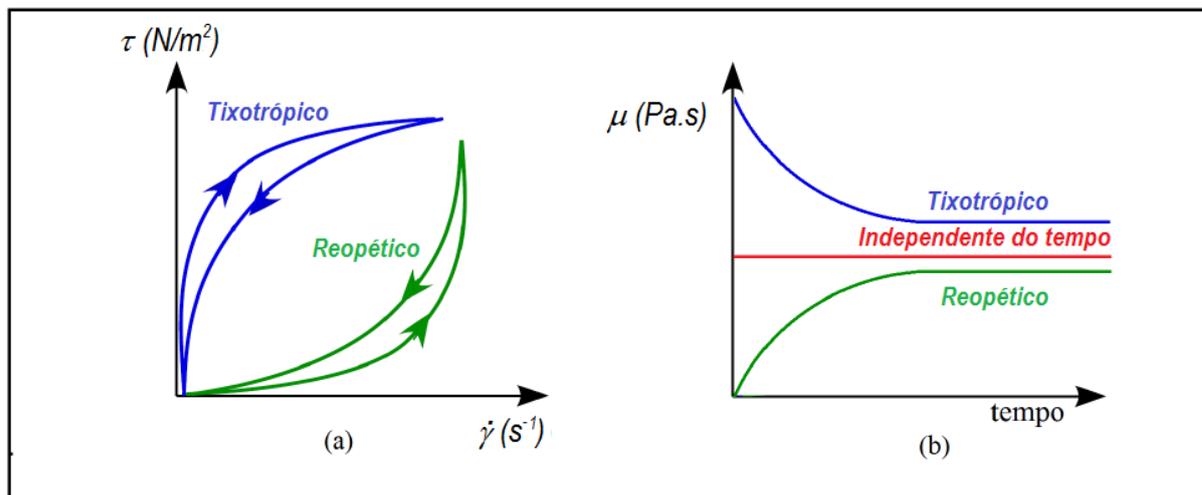
Alguns fluidos apresentam propriedades dependentes do tempo e podem ser divididos em duas categorias (VASQUES, 2003):

**FLUIDOS TIXOTRÓPICOS:** São aqueles em que a viscosidade aparente diminui com o tempo de cisalhamento, quando a temperatura, a composição e a taxa de deformação são mantidas constantes. A tixotropia pode ser explicada pela ocorrência de rupturas estruturais reversíveis, ou seja, a estrutura se recupera com a retirada da tensão aplicada. São fluidos tixotrópicos: fluidos de perfuração, tintas, catchup, pastas de frutas, entre outros.

**FLUIDOS REOPÉTICOS:** São aqueles em que a viscosidade aparente aumenta com o tempo de cisalhamento, mantidas as outras condições constantes. Podem-se citar como exemplos de fluidos reopéticos as suspensões de amido e de bentonita.

Nas curvas de fluxo para um fluido tixotrópico ao se aumentar uniformemente a taxa de cisalhamento e, posteriormente, reduzi-la de forma uniforme durante um experimento apresentam dois caminhos distintos, esse fenômeno denomina-se histerese e revela a magnitude da tixotropia, dada pela área entre as duas curvas (RATKIEVICIUS, 2015). A Figura 10 mostra o comportamento de um fluido tixotrópico e um fluido reopético em gráficos de tensão em função de taxa de taxa de cisalhamento e de viscosidade em função de tempo a uma taxa de cisalhamento constante.

Figura 10 – Curvas tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento para fluidos dependentes do tempo (b) Comportamento da viscosidade do fluido a uma taxa de cisalhamento constante.



Fonte: Barra (2004)

Para quantificar os fluidos dependentes do tempo, dois métodos são usados: 1) Avaliação do “loop” de histerese através de um diagrama de tensão de cisalhamento *versus* taxa de deformação. 2) Determinação da tensão de cisalhamento em função do tempo, a uma ou mais taxas de deformação (STEFFE, 1996).

### 3.6.3 FLUIDOS VISCOELÁSTICOS

Quando um sólido elástico é submetido à tração, ele se deforma imediatamente e proporcionalmente à força aplicada, mantendo-se constante essa deformação enquanto permanecer constante a força que a provoca. Removida a força, a energia elástica armazenada no sólido é desprendida, e ele imediatamente retorna à forma original. Por outro lado, líquidos viscosos se deformam segundo uma velocidade proporcional à força aplicada e não mostram nenhuma tendência de retornar a forma inicial depois de cessada a força, após o que a energia envolvida terá sido dissipada totalmente sob a forma de calor, para vencer a resistência de fricção interna. Os sistemas onde tanto as características elásticas como viscosas estão presentes, são denominados de fluidos viscoelásticos (TANNER, 2000).

Segundo Santos (2008) a fluência, também conhecida na literatura por sua terminologia inglesa (creep), está relacionada à tendência das partículas constituintes dos materiais sofrerem movimentos consequentes da aplicação continuada de cargas de intensidade constante. Já a relaxação de tensões é o fenômeno de alívio nos esforços internos que ocorre em alguns materiais quando sujeitos a uma deformação constante.

Droz dov (1996) afirma que para um material ser considerado viscoelástico, é necessário que o mesmo experimente os fenômenos de fluência e relaxação de tensões. Esses fenômenos estão associados à combinação dos efeitos elásticos e viscosos, podendo ser representados por diversos modelos reológicos cujo comportamento peculiar é função do arranjo em associação dos elementos básicos: mola (representando a parcela elástica) e amortecedor (representado a parcela viscosa), que podem caracterizar sólidos viscoelásticos ou fluidos viscoelásticos.

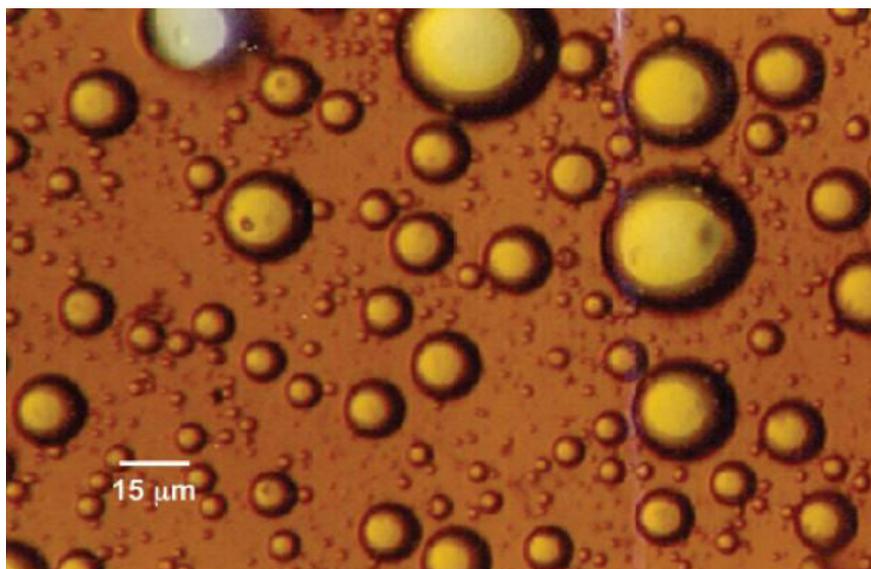
### 3.7 FUNDAMENTOS SOBRE AS EMULSÕES

Uma emulsão é um sistema coloidal consistindo de dois líquidos imiscíveis, um dos quais está disperso no outro na forma de pequenas gotículas. As gotículas, que normalmente apresentam diâmetros entre 0,1 - 20  $\mu\text{m}$ , possuem estabilidade mínima devida às forças elétricas e tal estabilidade pode ser incrementada pela adição de agentes emulsificantes (RANGEL, 2008).

#### 3.7.1 TIPOS DE EMULSÃO

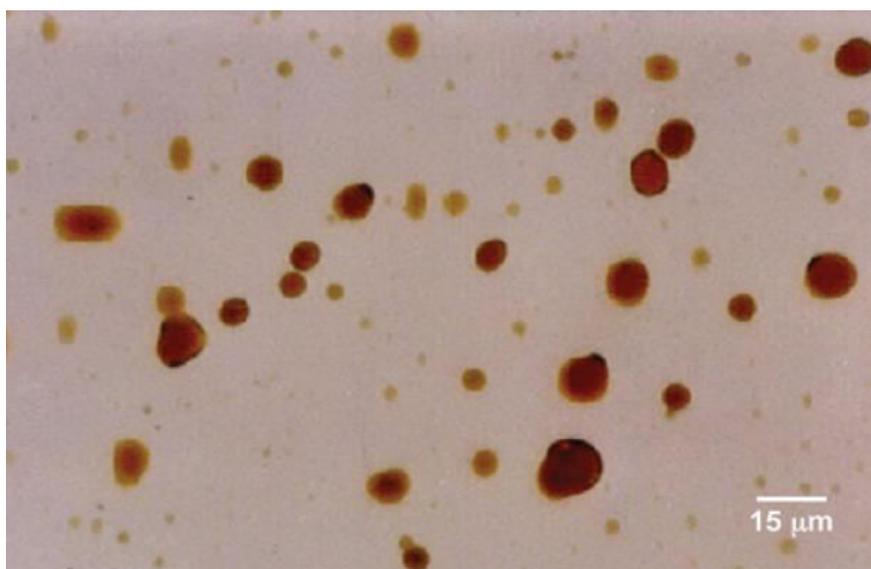
Emulsões podem ser classificados em três grandes grupos: água-em-óleo, óleo-em-água, e emulsões complexas. As emulsões água-em-óleo são constituídas por gotículas de água em uma fase de óleo contínua, e emulsões de óleo-em-água são compostas por gotículas de óleo em uma fase contínua de água (KOKAL; ARAMCO, 2007). As Figuras 11 e 12 mostram os dois tipos básicos de emulsões:

Figura 11 – Fotomicrografia de uma emulsão de água-em-óleo



Fonte: Kokal e Aramco (2007)

Figura 12 – Fotomicrografia de uma emulsão de óleo-em-água

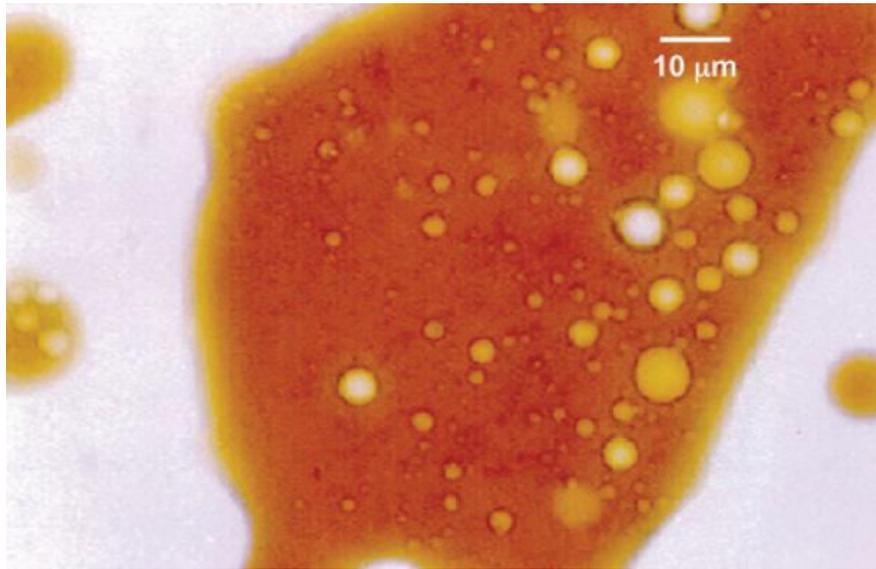


Fonte: Kokal e Aramco (2007)

Os fluidos podem ser emulsões água/óleo propriamente dita (teor de água menor que 10%) ou emulsão inversa (teor de água de 10% a 45%), (THOMAS, 2004). Em uma emulsão inversa, as partículas de água dispersas no óleo atuam como viscosificantes e contribuem para a formação de gel. Entretanto, para se obter sistemas emulsionados mais resistentes à temperatura e as contaminações, deve-se agregar ao fluido, agentes molhantes, agentes viscosificantes tixotrópicos, redutores de filtrado e densificantes (SILVA NETO, 2002)

Várias emulsões são mais complexas e consistem em pequenas gotículas suspensas em gotas maiores que estão suspensas numa fase contínua. Por exemplo, uma emulsão de água-em-óleo-em-água consiste em gotículas de água suspensas em gotas de óleo maiores, que, por sua vez, estão suspensas numa fase aquosa contínua (KOKAL; ARAMCO, 2007). A Figura 13 mostra um exemplo de uma emulsão múltipla.

Figura 13 – Fotomicrografia de uma emulsão de água-em-óleo-em-água



Fonte: Kokal e Aramco (2007)

### 3.7.2 VISCOSIDADE DE SISTEMAS EMULSIONADOS

De uma forma geral, a viscosidade de um sistema emulsionado é proporcional à viscosidade de sua fase contínua, segundo a Equação 13:

$$\eta_{emulsão} = \eta_{contínua} \cdot f \quad (13)$$

Onde:  $\eta_{emulsão}$  – Viscosidade do sistema emulsionado

$\eta_{contínua}$  – Viscosidade da fase contínua

$f$  – Fator Gradiente de velocidade ou taxa de deformação ( $s^{-1}$ )

Sendo o fator  $f$  referente à contribuição de outros efeitos, ou seja, aqueles que não são dependentes da fase contínua. O fator  $f$  tende ao valor da unidade

quando a fração volumétrica da fase dispersa tende a zero. Assume-se que esta relação é válida em todos os tipos de sistemas, mesmo para aqueles que contêm alta concentração de fase dispersa (SALAGER, 2006).

A razão entre a viscosidade da emulsão e a viscosidade de sua fase contínua é geralmente chamada de viscosidade relativa ( $\eta_r$ ), conforme Equação 14:

$$\eta_r = \frac{\eta_{emulsão}}{\eta_{contínua}} \quad (14)$$

Onde:  $\eta_r$  – Viscosidade relativa

$\eta_{emulsão}$  – Viscosidade do sistema emulsionado

$\eta_{contínua}$  – Viscosidade da fase contínua

A viscosidade relativa tende a unidade quando a fração volumétrica da fase dispersa tende a zero.

Outro fator que tem influência sobre a viscosidade de um sistema emulsionado é a fração de fase dispersa. Se as gotas dispersas são escassas, estas se encontram distantes o suficiente para não interagirem entre si, e a única interação que ocorre é entre cada uma das gotas isoladas e o meio que as envolvem. Neste caso, a contribuição das gotas de fase dispersa no aumento da viscosidade da emulsão final é dada pela equação de Einstein (SALAGER, 2006):

$$\eta_{emulsão} = \eta_{contínua}(1 + 2,5\alpha) \quad (15)$$

Onde:  $\alpha$  – Fração volumétrica das fases dispersas

O modelo proposto por Einstein não considera a interação entre partículas por isso é limitada a sistemas diluídos.

A Figura 14 apresenta o padrão de fluxo em função da viscosidade relativa da emulsão, onde se observa uma dependência não linear da viscosidade relativa em função da fração volumétrica. Além disso, pode-se observar um crescimento do tipo exponencial para a viscosidade relativa até um valor limite. Neste ponto, a emulsão sofre uma inversão de fases tendo como efeito característico uma abrupta queda no valor da viscosidade relativa. Portanto, a viscosidade da emulsão é diretamente

proporcional à viscosidade da fase externa, o que é válido quando a fração volumétrica da fase interna é pequena, até no máximo 30 %. A segunda propriedade mais importante relacionada à viscosidade da emulsão é fração volumétrica da fase interna, que por atrito entre suas gotas, proporciona um aumento na viscosidade (SALAGER, 2006).

Figura 14 – Mudança no padrão de fluxo da dispersão



Fonte: Adaptado de Becher (2001).

### 3.7.3 TENSÃO INTERFACIAL

As propriedades interfaciais entre a água e o óleo são extremamente importantes para determinar a estabilidade de uma emulsão. A formação da interface entre as fases contínua e dispersa causa o aumento da energia livre do sistema, por isso emulsões são sistemas termodinamicamente instáveis. Se o filme interfacial for fraco, sua estabilidade será baixa, pois as gotas irão colidir e ocorrerá sua fusão, ou seja, a coalescência (KARSHER, 2008).

A formação da interface entre as fases contínua e dispersa provocam um aumento da energia livre do sistema e, portanto, sob o ponto de vista termodinâmico, emulsões são sistemas instáveis. Observa-se uma tendência natural do sistema líquido-líquido à segregação, com redução da área interfacial, e, por consequência, da energia interfacial (DJUVE *et al.*, 2001).

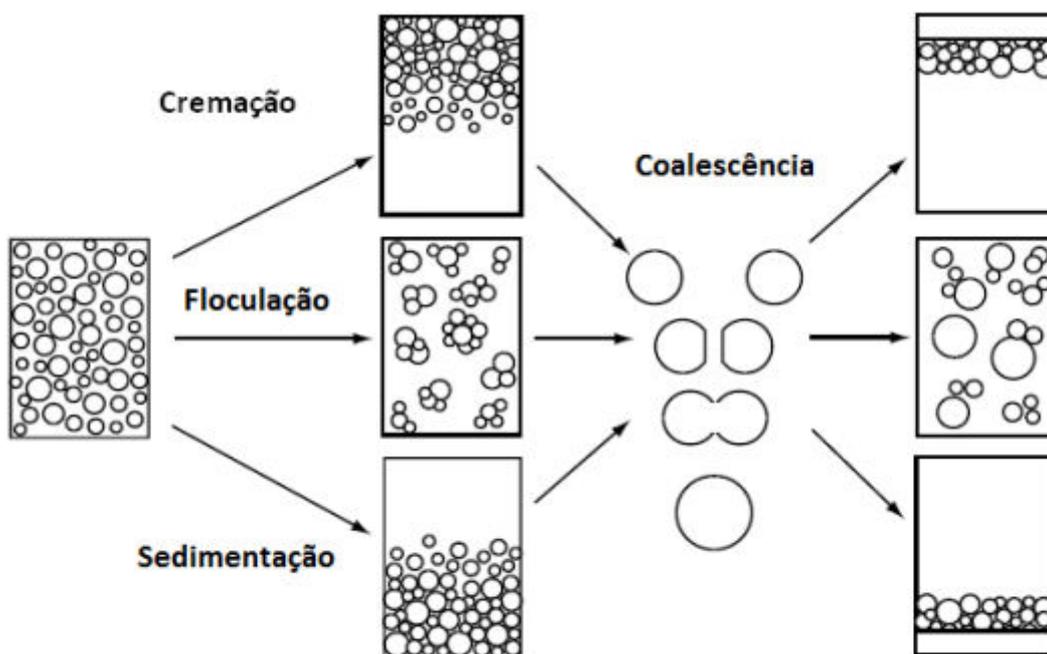
### 3.7.4 ESTABILIDADE DAS EMULSÕES

O conceito de estabilidade de uma emulsão está sempre ligado ou à persistência ou ao decaimento de um sistema disperso submetido a determinadas circunstâncias. Salager (2006) menciona que um sistema emulsionado é dito estável quando não sofre alteração em seus aspectos por mais de três anos, e instável se sofre separação de fases após alguns minutos. Ainda segundo ele, qualquer coisa entre estes extremos é necessária a quantificação de alguma forma a evolução da estabilidade com o tempo.

A instabilidade termodinâmica de uma emulsão é regida pela variação do tamanho das gotas, ou seja, à medida que a fase interna tenta se aglomerar, esta tende a se separar como uma segunda fase. As substâncias tensoativas (emulsificantes) são adicionados ao meio de forma a diminuir a tensão interfacial e, assim, retardar a segregação das fases (GOODWIN, 2004).

O processo de quebra de emulsões pode ocorrer por vários mecanismos, como cremação (*creaming*), sedimentação, floculação e coalescência (Figura 15).

Figura 15 – Mecanismos de desestabilização de emulsões



Fonte: Adaptado de Goodwin (2004).

Os processos de cremação e sedimentação são resultados da diferença de densidade entre as fases. Dentre esses dois processos, a cremação é o mais comum devido ao fato de que o óleo geralmente é menos denso que a fase aquosa. Já no processo de floculação, as gotículas de emulsão estão em um mínimo secundário de energia, onde estas se encontram bastante próximas umas das outras, mas ainda mantêm sua integridade. Esses três processos são reversíveis, onde o estado original pode ser restabelecido através de forças de cisalhamento. (GOODWIN, 2004)

O fenômeno de coalescência é um pouco mais severo e, portanto, irreversível, pois as gotículas fundem-se umas com as outras formando agregados maiores, que podem se manter dispersos na fase aquosa, decantar ou flutuar (GOODWIN, 2004).

Os filmes interfaciais são os principais responsáveis pela estabilidade da emulsão. Os fatores que afetam o filme interfacial e, portanto, a estabilidade da emulsão são:

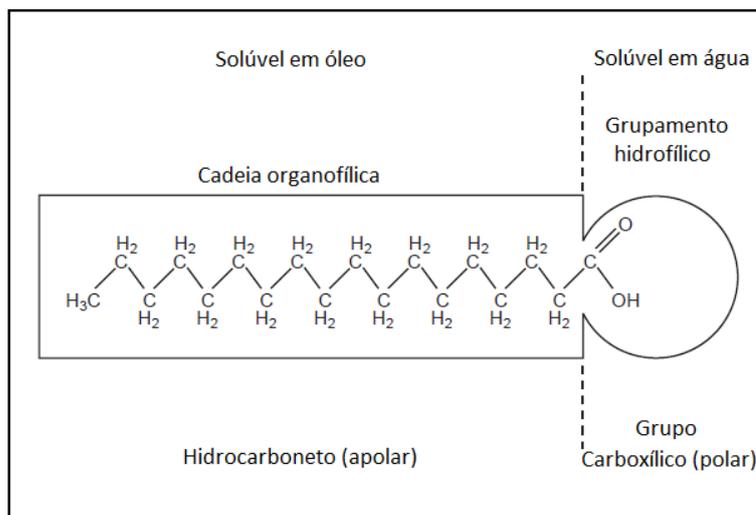
#### 3.7.4.1 AGENTES TENSOATIVOS

Os agentes tensoativos são compostos que são parcialmente solúveis em água e óleo. Devido a esta estrutura molecular, emulsificantes tendem a se concentrar na interface óleo/água, onde formam películas interfaciais. Isto geralmente conduz a um abaixamento da tensão interfacial e promove a dispersão e emulsificação das gotículas (KOKAL; ARAMCO, 2007).

As substâncias tensoativas (emulsificantes) contêm um grupamento polar hidrofílico (normalmente chamado cabeça) e um grupamento organofílico ou lipofílico não polar (normalmente chamado cauda), conforme Figura 16.

Emulsificantes são normalmente constituídos de álcoois de cadeia longa, ácidos graxos, polímeros, e podem ser aniônicos, catiônicos ou não iônicos. Uma extremidade da cadeia possui afinidade pela água enquanto o resto possui afinidade pelo óleo. As moléculas de emulsificante formam um revestimento sobre a gotícula de água, evitando a coalescência das mesmas, como se pode observar na Figura 17.

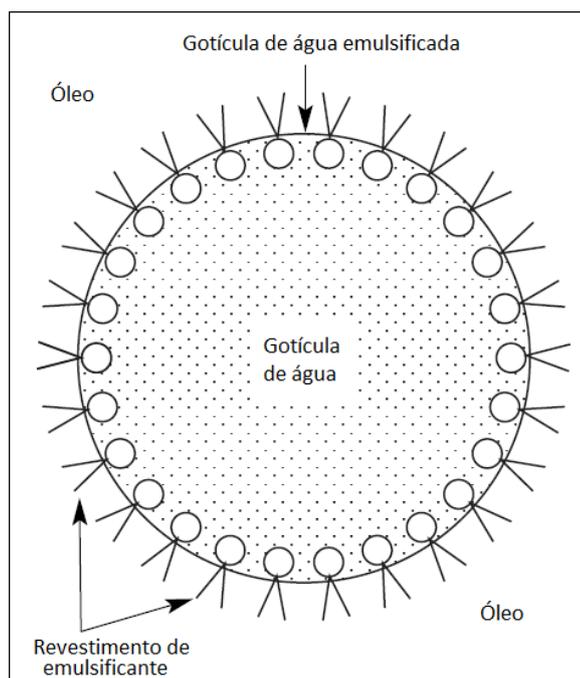
Figura 16 – Estrutura de um emulsificante



Fonte: Adaptado de MI SWACO (2008)

Para emulsificar adequadamente a água no óleo, deve haver emulsificante químico suficiente para formar um filme em torno de cada gota de água. Certamente, com o acréscimo do conteúdo de água no fluido, a concentração exigida de emulsificante necessária para manter a estabilidade da emulsão deverá aumentar. Na pesquisa desenvolvida, estudou-se o efeito da variação de emulsificante nas propriedades dos fluidos de perfuração produzidos.

Figura 17 – Arranjo do emulsificante ao redor de uma gotícula de água

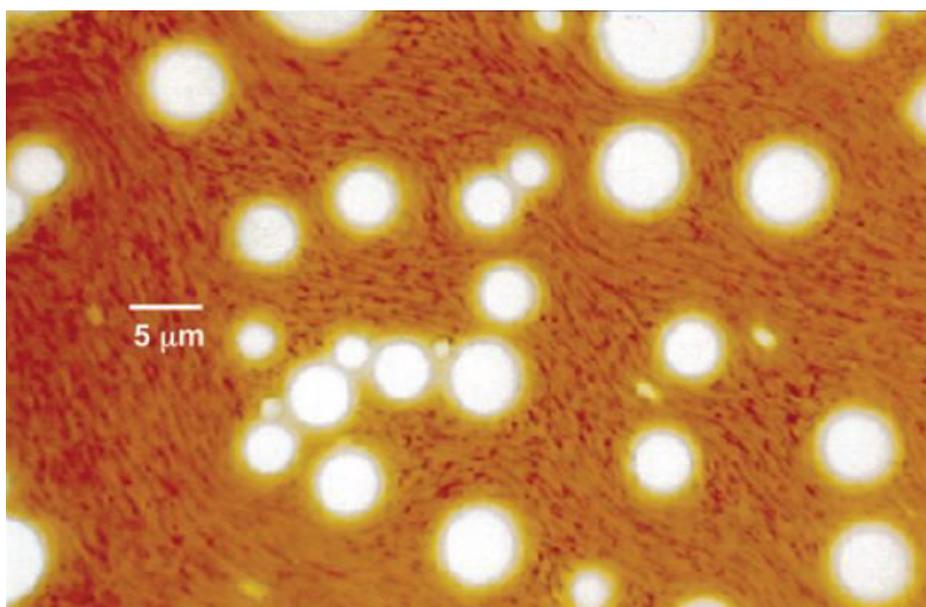


Fonte: Adaptado de MI SWACO (2008)

### 3.7.4.2 SÓLIDOS FINAMENTE DIVIDIDOS

Sólidos finos podem atuar como estabilizadores mecânicos da emulsão. Estas partículas, que devem ser muito menores do que as gotículas da emulsão, se acumulam na parte interface óleo/água, entrando em contato tanto com o óleo quanto com a água. A eficácia destes sólidos na estabilização de emulsões depende de fatores tais como tamanho de partícula, interações inter-partículas e a molhabilidade das partículas (TAMBE e SHARMA, 1993). Sólidos finamente divididos encontrados na produção de petróleo incluem partículas de argila, areia, asfaltenos e ceras, produtos de corrosão, minérios perfurados e aditivos dos fluidos de perfuração. A Figura 18 mostra a fotomicrografia de uma emulsão com presença de sólidos.

Figura 18 – Fotomicrografia de uma emulsão mostrando a presença de sólidos finos



Fonte: Kokal e Aramco (2007)

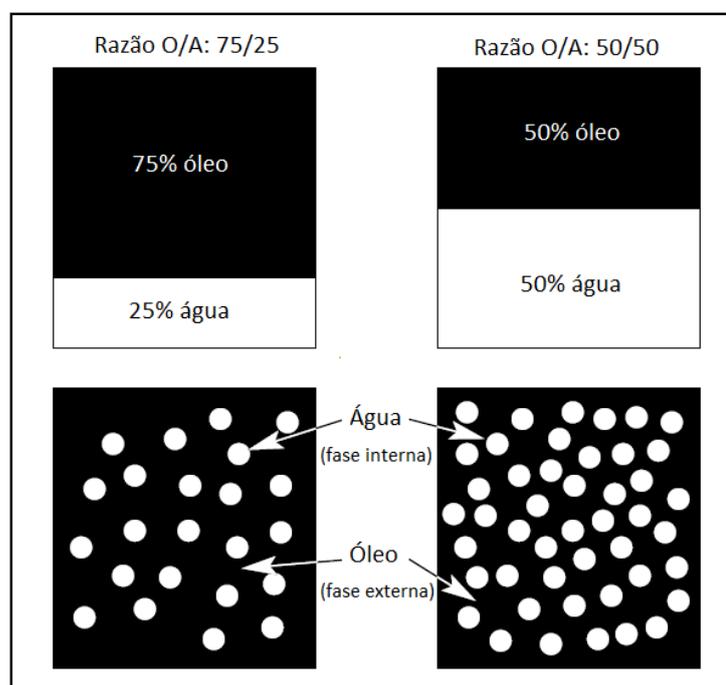
### 3.7.4.3 TAMANHO DE DISTRIBUIÇÃO DAS GOTÍCULAS

Do ponto de vista da estabilidade, quanto menor a gotícula, mais estável é a emulsão, já que gotículas grandes irão fundir mais facilmente do que as menores. Gotículas de tamanho uniforme também tornam a emulsão mais estável. Para obter gotículas pequenas de tamanho uniforme, devem ser aplicados energia ou trabalho na forma de cisalhamento (GONÇALVES, 2003).

Gotas pequenas e uniformes geram viscosidade e forças de gel, que ajudam a sustentar o material adensante e auxilia na redução do filtrado, por ficarem trapeadas no reboco do fluido.

A Figura 19 compara duas emulsões de água-em-óleo com conteúdo de água substancialmente diferente. Contanto que as gotículas sejam do mesmo tamanho, o sistema com menos água seria mais estável devido a maior distância entre as gotas, assim reduzindo a chance de coalescência.

Figura 19 – Efeito do aumento de água numa emulsão água em óleo.



Fonte: Adaptado de MI SWACO (2008)

#### 3.7.4.4 TEMPERATURA

A temperatura é uma variável importante na estabilização das emulsões, podendo afetar as propriedades físicas do óleo, da água e do filme interfacial, influenciando também na solubilidade dos emulsificantes naturais presentes na fase óleo e água. O aumento de temperatura contribui para desestabilizar a emulsão. Um primeiro efeito é a redução da viscosidade do óleo (fase contínua), o que permite uma coalescência mais rápida e reduz a resistência das películas interfaciais desestabilizando-as, uma vez que influencia a solubilidade dos tensoativos (KOKAL, 2005). A redução da viscosidade do óleo facilita a aproximação e sedimentação das

gotas de água. O aumento da temperatura é também responsável pela 13 redução da viscosidade do filme interfacial, o que facilita a coalescência entre as gotas de água (CUNHA, 2007).

#### 3.7.4.5 COMPOSIÇÃO DA SALMOURA

Íons específicos presentes na salmoura podem influenciar o comportamento película interfacial. Águas e salmouras presentes no fluido de perfuração contêm íons sódio, cloro, cálcio e magnésio. Na interface, estes íons podem reagir quimicamente com os grupos hidrofílicos para formar sais. Muitas espécies de moléculas polares estão presentes na interface, e cada espécie responde a essa interação de forma diferente. Efeitos sinérgicos podem ocorrer quando vários cátions diferentes estão presentes ao mesmo tempo, afetando a estabilidade da emulsão.

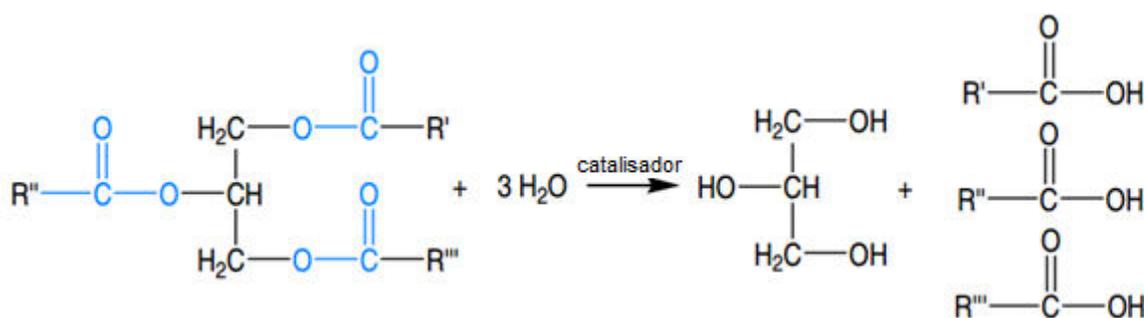
Segundo Lida (2007) o aumento do teor de sais na água da fase dispersa provoca aumento de força iônica e pode reduzir a atração eletrostática entre as gotículas de água e, portanto, impede a flocculação e o crescimento dessas gotículas. Entretanto, este efeito é significativo principalmente para baixos teores de sal. Para elevadas concentrações a variação da força iônica resultante do aumento de concentração pode ser considerada pequena.

### 3.8 FLUIDOS DE PERFURAÇÃO A BASE DE ÉSTERES DE ÓLEOS VEGETAIS

#### 3.8.1 PROPRIEDADES DE ÓLEOS E GORDURAS

As primeiras pesquisas sobre a constituição de óleos e gorduras foram realizadas pelo químico e físico francês Michel-Eugène Chevreul no início do século XIX (GUNSTONE, 2009). O cientista mostrou que a hidrólise de óleos e gorduras dava origem a ácidos graxos e glicerol (Figura 20).

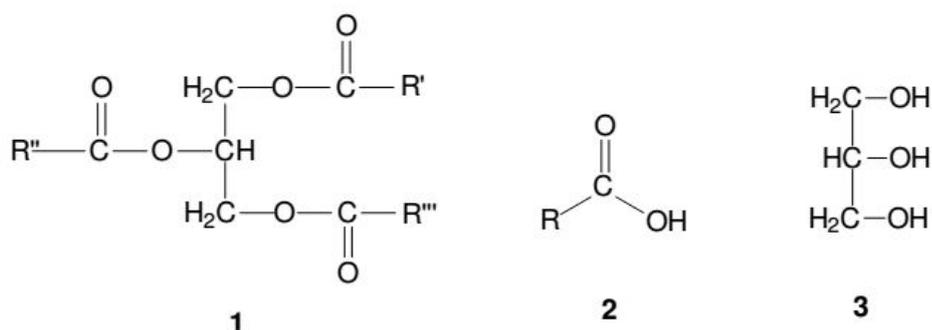
Figura 20 – Hidrólise de um triglicerídeo



Fonte: Gunstone (2009)

A partir dessa pesquisa inicial, as gorduras e os óleos passaram a ser chamados de ésteres de glicerol (glicerídeos, acilglicerídeos ou triglicerídeos). Portanto, o triglicerídeo (1) é um éster formado a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos graxos) (2) e glicerol (3), conforme indicado na Figura 21.

Figura 21 – Representação estrutural de: triglicerídeo (1), ácido graxo (2) e glicerol (3).



Fonte: Streitwieser (1998)

Os ácidos graxos, constituintes dos triglicerídeos, mais comuns apresentam 12, 14, 16 ou 18 átomos de carbono, embora ácidos com menor ou maior número de átomos de carbono possam ser encontrados em vários óleos e gorduras. Devido à enorme variedade de ácidos graxos, fica evidente que os óleos e gorduras são compostos de muitos tipos de triglicerídeos com diferentes graus de insaturação.

A Tabela 2 apresenta valores de referência para a composição em termos dos ácidos graxos de alguns óleos e gorduras.

Tabela 2: Distribuição de ácidos graxos em alguns óleos e gorduras

COMPOSIÇÃO	Valores de Referência (% em massa)		
	ÓLEO DE SOJA	ÓLEO DE ALGODÃO	SEBO BOVINO
Ácido Mirístico (C14:0)	0,0 – 0,2	0,4 – 2,0	1,0 – 6,0
Ácido Palmítico (C16:0)	9,9 – 12,2	17,0 – 31,0	20,0 – 37,0
Ácido Palmitoleico (C16:1)	0,0 – 0,2	0,5 – 2,0	1,0 – 9,0
Ácido Estearico (C18:0)	3,0 – 5,4	1,0 – 4,0	25,0 – 40,0
Ácido Oleico (C18:1)	17,7 – 26,0	13,0 – 44,0	31,0 – 50,0
Ácido Linoleico (C18:2)	49,7 – 56,9	33,0 – 59,0	1,0 – 5,0
Ácido Linolênico (C18:3)	5,5 – 9,5	0,1 – 2,1	-
Outros	< 3,0	< 3,0	< 3,0

Fonte: Cadeia (2008), Santos (2010).

Por possuir uma grande extensão territorial e clima tropical propício à plantação de sementes oleaginosas, o Brasil é um país com grande potencial para exploração de biomassa para fins alimentício, químico e energético (GALVÃO, 2007). O país possui grande excedente de óleo de soja, que pode ser utilizado na produção de bases para fluidos sintéticos de perfuração (BNDES, 2014).

Adicionalmente, o Brasil é um dos cinco maiores produtores de algodão do mundo (BNDES, 2014), sendo o algodão uma matéria prima viável para produção do biodiesel e posterior uso na fabricação de fluido de perfuração.

Vale ressaltar que nem todos os tipos de óleos vegetais podem ser utilizados como matéria-prima para a produção de biodiesel. Isso devido a algumas de suas propriedades, tais como, alta viscosidade ou elevado índice de iodo, que são transferidos para o biocombustível (SOARES *et al.*, 2004).

As gorduras animais também podem ser utilizadas para a produção de biodiesel e as propriedades apresentadas pelo combustível proveniente dessas gorduras animais são semelhantes às do diesel, exceto pela sua alta viscosidade (KUMAR, 2006).

Também são surpreendentes os volumes ofertados de sebo de animais, especialmente de bovinos. Como o Brasil é um grande produtor de carnes e couros,

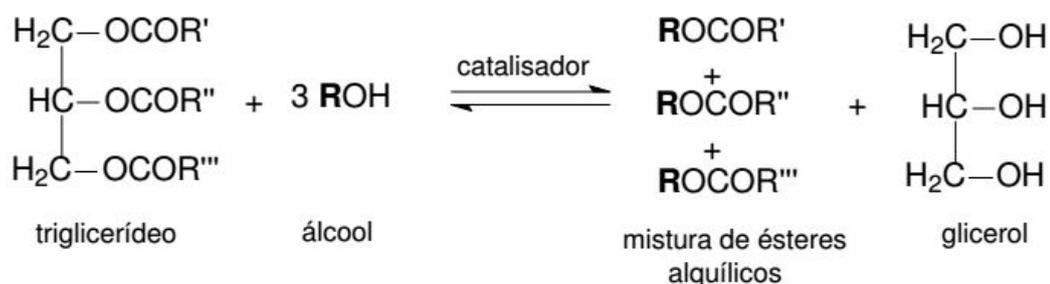
a oferta de tais matérias-primas para produção de biodiesel é substancial (CASTRO, 2004).

A gordura animal difere de alguns óleos vegetais com relação as suas propriedades químicas. Esses óleos vegetais apresentam em sua composição uma grande quantidade de ácidos graxos insaturados, já nas gorduras animais, como sebo ou banha, ocorre o contrário, eles apresentam na sua composição uma quantidade maior de ácidos graxos saturados (MA, 1998).

### 3.8.2 PRODUÇÃO DE ÉSTERES GRAXOS

Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reações orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos (URIESTE, 2004). Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos e glicerol (Figura 22).

Figura 22 – Transesterificação de um triglicerídeo



Fonte: Garcia (2006)

O biodiesel é definido como um combustível renovável, biodegradável e ambientalmente correto, constituído de uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos graxos obtidos com a glicerina, através da transesterificação de um triglicerídeo com um álcool de cadeia curta (STREITWIESER, 1998).

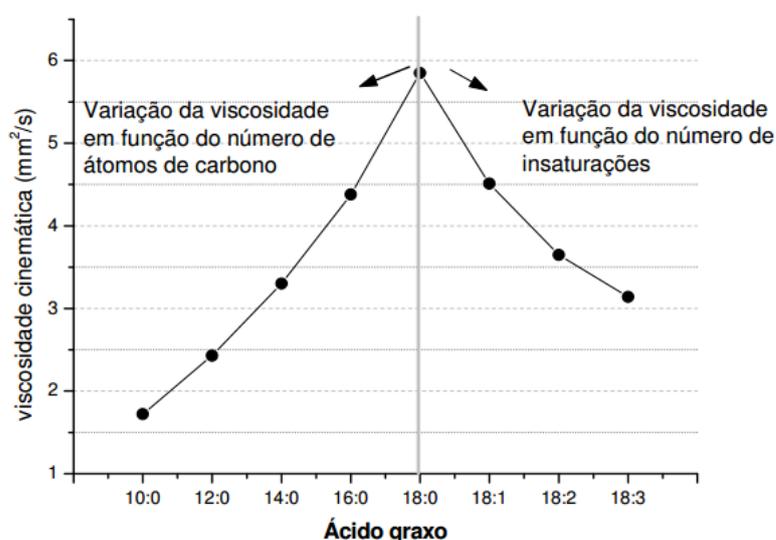
A viabilidade de cada oleaginosa dependerá da sua competitividade técnica, econômica e socioambiental, além de aspectos como teor em óleo, produtividade por unidade de área, adequação a diferentes sistemas produtivos, sazonalidade e demais aspectos relacionados com o ciclo de vida da planta (RAMOS, 2003).

As propriedades do biodiesel são fortemente influenciadas pelas propriedades individuais dos ésteres graxos (SCHUCHARDT, 1998). Os óleos vegetais, e da mesma maneira seus ésteres monoalquílicos, são compostos por uma gama de ácidos graxos que diferem entre si pelo tamanho e número de insaturações de sua cadeia carbônica. Ésteres preparados com ácidos graxos saturados apresentam alto número de cetano, alto ponto de névoa e são mais passíveis de aumentar a probabilidade de entupimento dos bicos injetores do motor. Já ésteres preparados com ácidos graxos muito insaturados mostram baixo número de cetano e sofrem facilmente oxidação. Geralmente o número de cetano, ponto de fusão e viscosidade de compostos graxos puros aumentam com o aumento do comprimento da cadeia e diminuem com o aumento das insaturações (URIOSTE, 2004).

Existem diversas propriedades que são especificadas no controle de qualidade do biodiesel. Para efeito de produção de fluidos de perfuração, uma das propriedades que deve ser observada é a viscosidade cinemática do biodiesel.

A viscosidade cinemática do biodiesel aumenta com o aumento da cadeia carbônica e é inversamente proporcional ao número de insaturações nela presentes (KNOTHE, 2005). A Figura 23 ilustra como varia a viscosidade cinemática dos ésteres metílicos em função da cadeia carbônica do ácido graxo.

Figura 23 – Viscosidade cinemática dos ésteres metílicos derivados de diferentes ácidos graxos.



Fonte: Garcia (2006).

Como pode ser observado na Figura 23, o ácido graxo que mais contribuem para o aumento da viscosidade de seus derivados é o ácido esteárico (C18:0), seguido dos ácidos oleico (18:1) e palmítico (C16:0). Portanto, ácidos graxos livres e hidroxilas implicam em um aumento acentuado na viscosidade.

### 3.8.3 CARACTERÍSTICAS DOS FLUIDOS A BASE DE ÉSTER

Os ésteres foram as primeiras bases orgânicas sintéticas substitutas ao diesel. Apresentam comportamento similar ao dos óleos minerais, mas possuem uma viscosidade inicial mais alta, bem como uma menor estabilidade térmica, além de serem atóxicos e facilmente biodegradáveis em condições anaeróbicas. Os fluidos base éster são uma alternativa aos atuais fluidos parafínicos por possuírem as vantagens das bases orgânicas sem os problemas ambientais associados (FONSECA, 2012). Uma comparação da biodegradabilidade de óleos minerais e ésteres após 35 dias de teste mostrou uma degradação de 3,9% do óleo mineral contra 82,5% dos ésteres (CASTRO, 2009).

Além de apresentarem melhores propriedades lubrificantes que os fluidos a base de água, os fluidos a base de éster apresentam algumas características das quais se procuram tirar proveito nas operações de perfuração e produção de poços de petróleo e gás, conforme se pode citar a seguir:

- As argilas não hidratam em fluidos a base de éster e nem aderem a ferramentas molhadas por este tipo de fluido;
- As reações de corrosão deixam de se processar na superfície metálica em contato com o éster, tendo em vista que o mesmo não é bom condutor de eletricidade;
- O filme formado pelo emulsificante, ao redor das partículas de água, dispersas no fluido de éster, funcionam como membrana semipermeável.

As propriedades reológicas e tixotrópicas (viscosidade plástica, limite de escoamento, gel inicial e gel final) desejáveis de um fluido de emulsão inversa a base de éster, conforme estudos anteriores (MUELLER *et al.*, 1999; QUDAIHY *et al.*, 2005; ABDUL HABIB *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2016) são listados na Tabela 3. A estabilidade elétrica não possui limite superior, sendo o valor mínimo para fluidos recém-fabricados apresentado na Tabela 3 (MAGALHÃES *et al.*, 2016).

Tabela 3: Valores desejáveis para as propriedades do fluido de perfuração

Propriedade	Faixa de Valores <sup>5</sup>	
	Sistema Americano	Sistema Internacional
Viscosidade Plástica	10 – 60 cP	0,01 – 0,06 Pa.s
Limite de Escoamento	5 – 42 lbf/100ft <sup>2</sup>	2,5 – 20 Pa
Gel Inicial	8 – 21 lbf/100ft <sup>2</sup>	4 – 10 Pa
Gel Final	8 – 31 lbf/100ft <sup>2</sup>	4 – 15 Pa
Estabilidade Elétrica	> 200 V	

Fonte: Mueller *et al.*, 1999; Qudaihy *et al.*, 2005; Abdul Habib *et al.*, 2014; Li *et al.*, 2016; Magalhães *et al.*, 2016.

É de extrema importância frisar que os fluidos devem ser programados de acordo com as particularidades de cada poço (características e propriedades da rocha perfurada, profundidade, cáliber e direção do poço, número de fases, gradiente de temperatura, pressão de poros e de fratura da formação, ocorrência de gás sulfídrico), parâmetros operacionais da sonda de perfuração (vazão do fluido, taxa de penetração, pressão necessária para conter influxos indesejados), além dos requisitos de segurança e meio ambiente associados à operação de perfuração, respeitando sempre o limite econômico do projeto, a fim de não tornar o mesmo inviável. Portanto, os valores apresentados na Tabela 3 são apenas um indicativo da qualidade do fluido, servido apenas como uma base de referência.

#### 3.8.4 APLICAÇÃO DOS FLUIDOS A BASE DE ÉSTER DE ÓLEOS VEGETAIS

Os fluidos a base de éster vegetal em geral possuem as seguintes aplicações (PETROBRAS, 2011):

- Poços que não ultrapassem a temperatura de fundo de 180 °F;
- Perfuração de poços direcionais com alta inclinação e afastamento horizontal;
- Perfuração de rochas sensíveis à água, tais como evaporitos e domos

<sup>5</sup> As propriedades medidas rotineiramente na indústria do petróleo seguem o padrão americano de unidades. Para a grandeza viscosidade utiliza-se cP (1 cP = 0,001 Pa.s). As grandezas limite de escoamento e força gel (inicial e final) são dadas em lbf/100ft<sup>2</sup> (1 lbf/100ft<sup>2</sup> = 0,48 Pa).

salinos;

- Perfuração em folhelhos altamente hidratáveis e plásticos;
- Perfuração de poços com baixa pressão de poros ou baixo gradiente de fratura;
- Poços em áreas ambientalmente sensíveis a outras bases orgânicas, tais como n-parafinas.

Os fluidos à base de éster são utilizados para a perfuração de poços de petróleo e gás, tendo como principais características (PETROBRAS, 2011):

- Alto poder de lubricidade durante a perfuração;
- Baixo potencial de dano às formações produtoras;
- Manutenção da estabilidade das paredes do poço;
- Possibilidade de desenvolvimento de propriedades reológicas que garantam o carreamento de cascalhos
- Reaproveitamento da maior parte do fluido para poços posteriores;
- São mais resistentes aos contaminantes ( $H_2S$  e  $CO_2$ , por exemplo) durante a perfuração, do que os fluidos à base água.

O uso dos ésteres como fluido de perfuração apresenta, no entanto, algumas limitações (SILVA NETO, 2002):

- A viscosidade cinemática se mostra normalmente acima dos 4 cSt, acima, portanto das demais bases orgânicas (parafina = 2,3cSt, óleo mineral = 2,0cSt), esse fato obriga a se trabalhar com razões óleo/água mais altas, o que encarecem o sistema;
- Os custos são normalmente mais altos do que os hidrocarbonetos convencionais;
- São sujeitos a ataques ácidos como alcalinos, que podem hidrolisar a ligação;
- Alguns ésteres possuem duplas ligações na porção graxa, que podem oxidar com o tempo.
- A maioria das bases orgânicas utilizadas tem grande resistência à presença de agentes alcalinos. Os sistemas a base éster são a exceção, já que o excesso de alcalinidade pode causar a hidrólise alcalina dos ésteres, e em alguns casos a oxidação da cadeia graxa.

## 4. MATERIAIS E METODOLOGIA

O presente trabalho foi desenvolvido nas instalações do Laboratório de Tecnologias Alternativas - LTA, do Núcleo de Engenharia de Petróleo – NUPETRO, da Universidade Federal de Sergipe – UFS.

Este capítulo está dividido em dois principais itens. O item 4.1 trata dos materiais utilizados na parte experimental. O item 4.2 descreve a metodologia utilizada em todas as etapas dos procedimentos experimentais, tratando inclusive das particularidades do viscosímetro utilizado, bem como o seu equacionamento.

### 4.1 MATERIAIS

#### 4.1.1 ADITIVOS

Neste trabalho, para a preparação dos fluidos, foram utilizados os seguintes produtos:

- Biodiesel de algodão produzido pelo CETENE (Caetés, PE), cuja ficha técnica encontra-se no Anexo A;
- Biodiesel comercial produzido pela Petrobras Biocombustíveis, denominado  $B_{\text{biomassa}}$ , obtido pela transesterificação de misturas volumétricas de óleos de soja (30%), algodão (30%) e gordura animal (40%), cuja ficha técnica encontra-se no Anexo B;
- Água deionizada;
- Cloreto de sódio (C.A.Q. - Casa das Químicas Ind.);
- Argila organofílica (Bentonorte LTDA);
- Emulsificante primário (Newpark Drilling Fluids);
- Emulsificante secundário (Newpark Drilling Fluids);
- Hidróxido de cálcio (C.A.Q. - Casa das Químicas Ind.);
- Redutor de filtrado (Newpark Drilling Fluids).

As quantidades (volume e massa) de todos os componentes presentes nas formulações estão discriminadas na Tabela 4. As fases contínua e dispersa dos

fluidos preparados foram calculadas de forma que totalizassem 350 mL, respeitando-se a proporção óleo/água avaliada.

Tabela 4 – Composição do fluido de perfuração

Aditivo	Função	Concentração <sup>6</sup>	
		Sistema Americano	Sistema Internacional
Biodiesel	Fase Contínua	(60 a 70) %	
Água	Fase Dispersa	(30 a 40) %	
Cloreto de Sódio	Fase Dispersa	(53 a 91) lb/bbl	(150 a 260) kg/m <sup>3</sup>
Argila Organofílica	Viscosificante	2 lb/bbl	5,72 kg/m <sup>3</sup>
Sal de Ácido Graxo	Emulsificante Primário	(5 a 10) lb/bbl	(14,3 a 28,5) kg/m <sup>3</sup>
Mistura de Amidas e Aminas de Ácidos Graxos	Emulsificante Secundário	5 lb/bbl	14,29 kg/m <sup>3</sup>
Hidróxido de Cálcio	Alcalinizante Saponificante	(6 a 10) lb/bbl	(17,1 a 28,5) kg/m <sup>3</sup>
Ácido Policarboxílico	Redutor de Filtrado	3 lb/bbl	8,58 kg/m <sup>3</sup>

#### 4.1.2 PREPARAÇÃO DO FLUIDO

O fluido foi preparado de acordo com a norma PE-5EM-00480-H (PETROBRAS, 2012), que determina a forma de realização de teste piloto para tratamento ou fabricação de fluidos, conforme descrito a seguir:

1. No copo do Hamilton Beach, adicionar a base orgânica na quantidade calculada;
2. Adicionar os emulsificantes e metade da cal hidratada de forma lenta, mantendo cerca de 30 minutos de agitação na máxima rotação do equipamento (2500 rpm) a fim de garantir a reação de saponificação entre os aditivos;
3. Adicionar toda a salmoura calculada e a outra metade da cal, mantendo vigorosa agitação (2500 rpm) por 30 minutos. Esse tempo e

<sup>6</sup> As unidades utilizadas rotineiramente na indústria do petróleo seguem o padrão americano de unidades. Para a grandeza massa utiliza-se libra (1 lb = 0,453 kg), sendo o volume dado em barril (1bbl = 0,159 m<sup>3</sup>).

agitação são fundamentais para garantir a formação das gotículas pequenas, que é fator fundamental para formar uma emulsão estável;

4. Adicionar os outros aditivos na seguinte ordem: Redutor de Filtrado, Argila Organofílica, Modificador Reológico e Adensante (se necessário). Adicionar o produto lentamente para evitar a formação de grumos ou olhos de peixe.

## 4.2 METODOLOGIA

### 4.2.1 FORMULAÇÃO DOS FLUIDOS UTILIZANDO PLANEJAMENTO FATORIAL

Neste trabalho, um planejamento fatorial  $2^4$  (estudo de 4 fatores em 2 níveis de resposta) com três repetições no ponto central foi empregado, totalizando dezanove experimentos para cada biodiesel testado.

As variáveis independentes do processo foram a razão óleo/água (OA), a concentração do emulsificante primário (EMU), a salinidade (SAL) e a concentração de saponificante (SAP). Os fatores e níveis estudados são apresentados na Tabela 5. 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.

Tabela 5 – Níveis para as variáveis estudadas

Fator	Código	Níveis		
		-1	0	1
Razão O/A	OA	60/40	65/35	70/30
Emulsificante Primário	EMU	14,3 kg/m <sup>3</sup>	21,4 kg/m <sup>3</sup>	28,5 kg/m <sup>3</sup>
Salinidade	SAL	150 kg/m <sup>3</sup>	205 kg/m <sup>3</sup>	260 kg/m <sup>3</sup>
Saponificante	SAP	17,1 kg/m <sup>3</sup>	22,8 kg/m <sup>3</sup>	28,5 kg/m <sup>3</sup>

As variáveis de respostas analisadas foram a viscosidade plástica ( $\mu_p$ ), o limite de escoamento ( $\tau_0$ ), a força gel inicial ( $G_i$ ) a força gel final ( $G_f$ ) e a estabilidade elétrica (EE). Esses parâmetros foram escolhidos por serem rotineiramente medidos nas operações de campo. Além disso, foi avaliados a estabilidade termo-oxidativa dos fluidos produzidos.

A matriz inserida no *software* STATISTICA versão 7 foi codificada como mostra a Tabela 6.

Tabela 6 – Matriz de planejamento fatorial  $2^4$ , com três repetições no ponto central

<b>Fluidos</b>	<b>OA</b>	<b>EMU</b>	<b>SAL</b>	<b>SAP</b>
F1	-	-	-	-
F2	+	-	-	-
F3	-	+	-	-
F4	+	+	-	-
F5	-	-	+	-
F6	+	-	+	-
F7	-	+	+	-
F8	+	+	+	-
F9	-	-	-	+
F10	+	-	-	+
F11	-	+	-	+
F12	+	+	-	+
F13	-	-	+	+
F14	+	-	+	+
F15	-	+	+	+
F16	+	+	+	+
F17	0	0	0	0
F18	0	0	0	0
F19	0	0	0	0

## 4.2.2 METODOLOGIA DE ANÁLISE

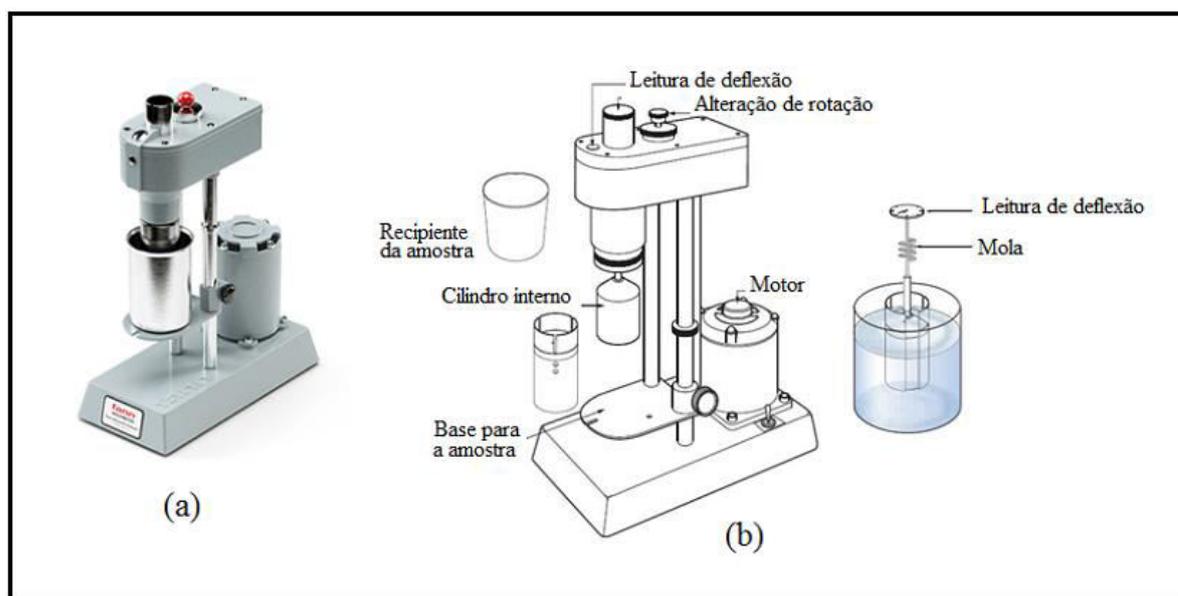
### 4.2.2.1 PROPRIEDADES REOLÓGICAS E TIXOTRÓPICAS

A modelagem do escoamento dos fluidos nos viscosímetros estudados foi feita, obedecendo as seguintes condições de contorno:

- FLUXO LAMINAR: O fluxo provocado pelo cisalhamento na amostra deve ser laminar, evitando assim alterações nos volumes de controle entre as camadas de fluido.
- ESTADO ESTACIONÁRIO: Para garantir que as medições fossem realizadas no estado estacionário, as tomadas de medidas foram feitas após um determinado tempo de cisalhamento decorrido (Nesse trabalho, utilizou-se tempo de 1 minutos).
- PSEUDO-HOMOGENEIZAÇÃO: Como se trabalhou com fluidos constituídos de dispersões coloidais, realizou-se uma agitação vigorosa e turbulenta antes do ensaio. Na condição pseudo-homogênea, cada elemento de volume possui a mesma composição e as partículas dispersas são consideradas muito pequenas em relação à camada de líquido cisalhada.

O viscosímetro Fann 35A foi utilizado para a obtenção de todos os resultados ligados à viscosimetria contidos neste trabalho. O viscosímetro Fann 35A apresenta taxa de cisalhamento controlada, onde o cilindro interno gira e o externo fica parado. O fluido para teste é colocado entre os cilindros coaxiais com o auxílio de um copo reservatório. Uma força resultante de arraste, função da velocidade de fluxo e da viscosidade do fluido é transmitida pelo fluido e age sobre o cilindro interno. Este é conectado a uma mola de torção através de um eixo, que se apoia na parte superior e gira livre através de um sistema de rolamentos. O Fann 35A é um viscosímetro do tipo Couette conforme visto na Figura 24.

Figura 24 – (a) Foto de um viscosímetro Fann 35A; (b) Esquema de medição das propriedades reológicas do Fann 35A.



Fonte: Model 35 Viscometer Instruction Manual (2016)

A realização das medições no viscosímetro Fann 35A seguiu as orientações da API 13B (2014), norma internacional que recomenda procedimentos para testes de fluidos de perfuração. O viscosímetro Fann 35A opera com velocidade de rotação de 3, 6, 100, 200, 300 e 600 rpm, efetuando-se as mudanças de velocidade por meio de engrenagens e por alterações na velocidade do motor. A grandeza da deflexão, em graus, é lida em escala circular, que está marcada com valores unitários de 1 a 300° em um dial na região superior do viscosímetro. O procedimento de medição foi o seguinte (API, 2014):

1. Encaixar um cilindro ao rotor do viscosímetro, atentando para a posição do pino de segurança. Girar levemente para a direita de forma que o pino de segurança se encaixe na entrada específica do cilindro;
2. Agitar o fluido a ser testado por meio de um misturador de alta velocidade durante 5 minutos;
3. Verter o fluido no copo do viscosímetro até a sua marca e colocá-lo em sua base. Elevá-lo até que o nível do fluido coincida com a marca no cilindro e fixar o parafuso da base de sustentação;
4. Ajustar a temperatura na qual se deseja fazer a medição (120 °F);
5. Ligar o motor e colocar a engrenagem na posição mais baixa. Acertar o motor na velocidade alta (600 rpm), operando a alavanca de mudança

de velocidade;

6. Fazer a leitura que corresponde a 600 rpm, após 1 minuto de agitação. Mudar a velocidade do rotor para 300 rpm e fazer a leitura;
7. Sucessivamente fazer as leituras nas velocidades a 200, 100, 6, 3 rpm alterando velocidade do motor modificando a alavanca de mudança de velocidade e o pino na engrenagem, conforme esquema impresso no aparelho;
8. Repetir o mesmo procedimento para todas as temperaturas nas quais se deseja fazer as medições;

De posse das medições, pode-se calcular a viscosidade plástica e o limite de escoamento através das Equações (16) e (17), a seguir:

$$\mu_p = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (16)$$

Onde:  $\mu_p$  – Viscosidade plástica (cP)

$\theta_{600}$  – Leitura no viscosímetro Fann em 600 rpm

$\theta_{300}$  – Leitura no viscosímetro Fann em 300 rpm

$$\tau_0 = \theta_{300} - \mu_p \quad (17)$$

Onde:  $\tau_0$  – Tensão limite de escoamento (lbf/100ft<sup>2</sup>)<sup>7</sup>

O equacionamento detalhado do viscosímetro FANN, com a dedução das Equações (16) e (17) é apresentado no Anexo C.

Já a medição dos valores de força gel é realizada segundo o seguinte procedimento (API, 2014):

1. Logo após efetuar todas as leituras no ensaio da determinação das propriedades reológicas, ligar o viscosímetro a 600 rpm e agitar a amostra durante 1 minuto;
2. Colocar a alavanca de mudança da velocidade para posição média e

<sup>7</sup> O valor da tensão limite de escoamento pode ser transformado para unidades do sistema internacional de unidades utilizando-se a seguinte conversão: 1 lbf/100ft<sup>2</sup> = 0,48 Pa

- desligar o motor;
3. Ajustar a temperatura na qual se deseja fazer a medição (120 °F);
  4. Aguardar 10 segundos, ajustar o motor a 3 rpm e ler a maior deflexão do indicador, anotando o valor como sendo o gel inicial ( $G_i$ ) dado em lbf/100ft<sup>2</sup>;
  5. Ajustar a rotação do motor a 600 rpm e agitar a amostra durante 1 minuto;
  6. Colocar a alavanca de mudança da velocidade para posição média e desligar o motor;
  7. Deixar a amostra em repouso por 10 minutos, ligar o motor e ajustar em 3 rpm e ler a maior deflexão do indicador, anotando o valor como sendo o gel final ( $G_f$ ) também dado em lbf/100ft<sup>2</sup>;

#### 4.2.2.2 ESTABILIDADE ELÉTRICA

Estabilidade elétrica é determinada pela aplicação de um aumento gradual de voltagem ao longo de um par de eletrodos imersos no fluido de perfuração. A voltagem aumenta até que a emulsão quebre e a corrente elétrica flua entre os eletrodos. A voltagem necessária para a quebra é considerada a estabilidade elétrica (em Volts).

A medição da estabilidade elétrica, efetuada pelo medidor de estabilidade elétrica FANN (Figura 25) deve ser efetuada na mesma temperatura do teste da reologia (120 °F), seguindo as orientações da API 13B-2, norma internacional que recomenda procedimentos para testes de fluidos de perfuração, conforme descrito a seguir:

1. Limpar o eletrodo com um papel toalha. Passe algumas vezes o papel através da abertura do eletrodo.
2. Submergir o eletrodo na base orgânica que foi utilizada no fluido de perfuração. Limpe e seque o eletrodo.
3. Colocar uma alíquota num recipiente de vidro ou utilizar o fluido no copo do teste de reologia. Submergir o eletrodo até uma profundidade de 2,5 cm na amostra e agitar lentamente com o próprio eletrodo por cerca de 1 minuto. Assegurar que o líquido cobre toda a superfície do eletrodo. Parar a agitação.

4. Aperte e solte o botão de teste para começar a rampa de tensão automática. Não mover o eletrodo durante a medição. O aumento de tensão irá parar na tensão de ruptura dielétrica.
5. Ler a medida de estabilidade elétrica no visor do equipamento quando o valor mostrado se estabilizar.
6. Registrar o valor médio de duas ou mais leituras como a estabilidade elétrica do fluido de perfuração à base de óleo.

Figura 25 – Medidor de estabilidade elétrica

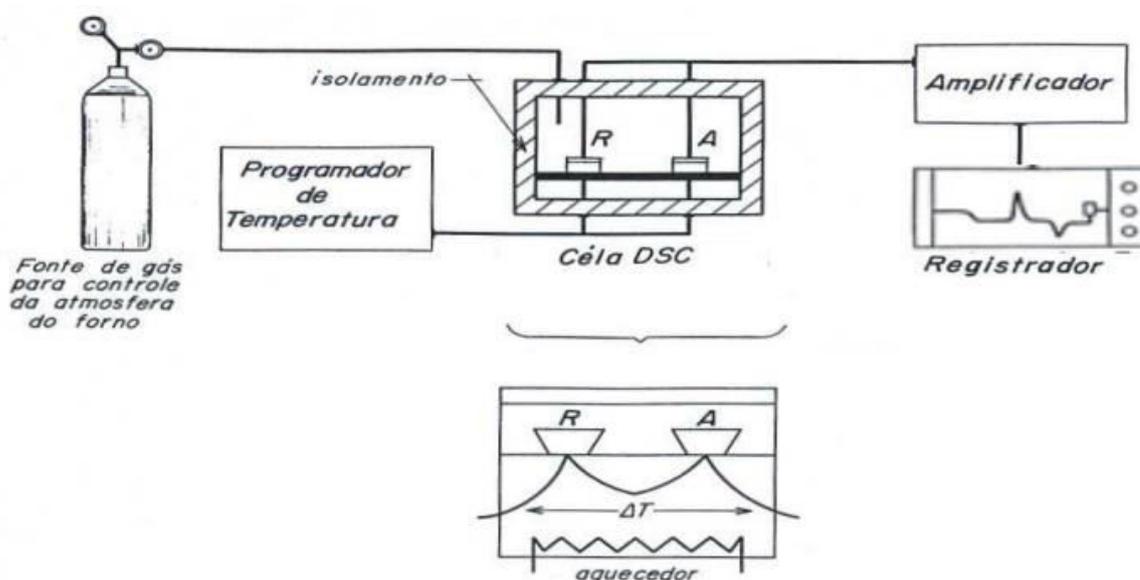


Fonte: Adaptado de Electrical Stability Tester, Model 23E Instruction Manual (2012)

#### 4.2.2.3 ANÁLISE TÉRMICA

Na análise de DSC/TG, a amostra e a referência são aquecidas por uma única fonte de calor e colocadas em cadinhos de alumínio de mesmo tamanho. O calor é transferido através do disco para a amostra e a referência e o fluxo de calor diferencial entre os dois cadinhos é controlado por termopares conectados abaixo dos mesmos. Desta forma, a curva calorimétrica é apresentada na forma de diferença de temperatura entre a amostra e a referência em função do tempo ou da temperatura (SALIM, 2005). A Figura 26 apresenta um esquema genérico da técnica térmica utilizada.

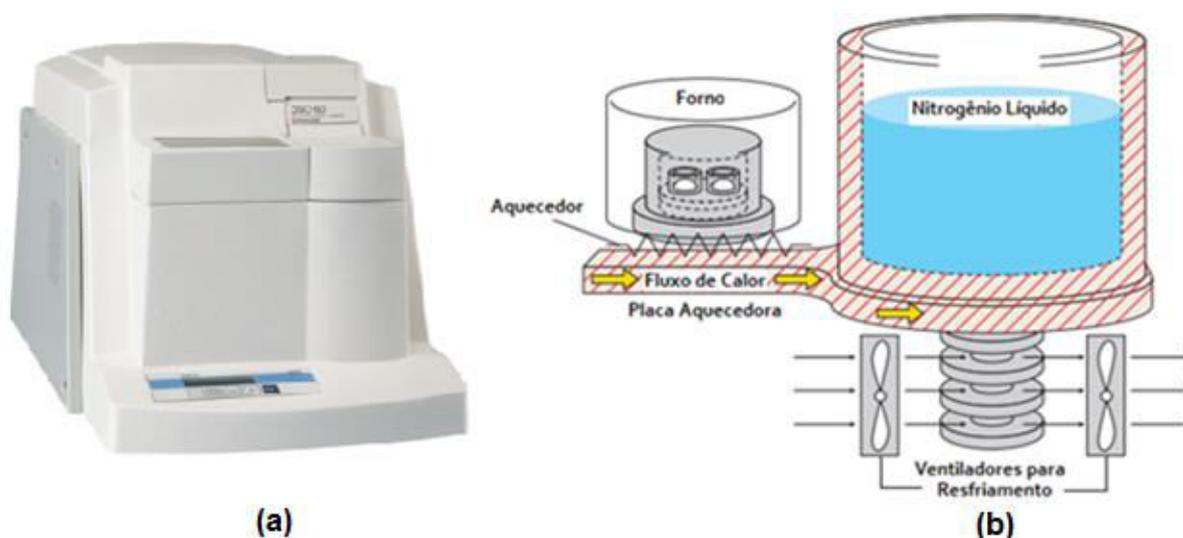
Figura 26 – Esquema de um equipamento genérico para análise térmica diferencial DSC com fluxo de calor



Fonte: Adaptado de Denari e Cavalheiro (2012)

Para os ensaios de DSC e TG, os fluidos preparados foram depositados em recipientes de alumínio e submetidos a varreduras efetuadas a uma velocidade de  $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , no intervalo de temperatura de 25 a  $600^{\circ}\text{C}$ . As análises foram realizadas no aparelho Shimadzu modelo DSC-60 (Figura 27) utilizando fluxo de nitrogênio de  $100\text{mL}/\text{min}$  e um cadinho de alumínio vazio como referência.

Figura 27 – (a) DSC-60 Shimadzu; (b) Esquema do calorímetro de varredura diferencial DSC-60.



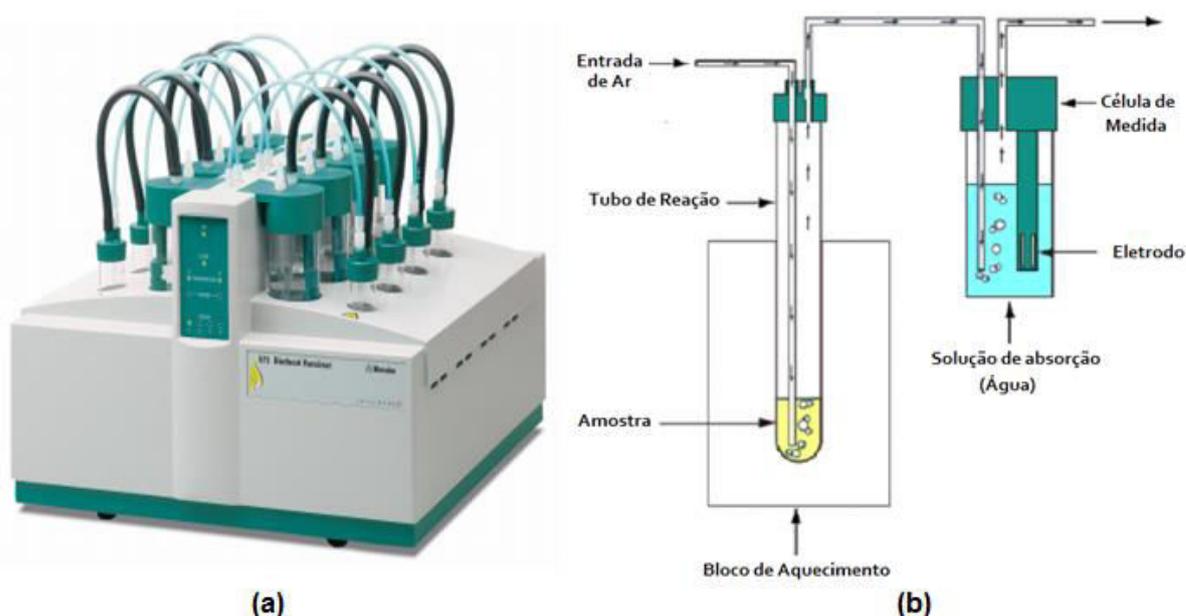
Fonte: Adaptado de Thermal Analysis Instruments 60 Series Shimadzu (2012)

#### 4.2.2.4 ESTABILIDADE OXIDATIVA

Para a realização do estudo da estabilidade oxidativa utilizou-se nos ensaios no 873 Biodiesel Rancimat – Metrohm, cujo equipamento e seu princípio de funcionamento se encontram esquematizado na Figura 28.

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. Nesse processo, são produzidos compostos voláteis de baixa massa molar, que alteram a condutividade de uma cela contendo água deionizada. Uma mudança brusca na condutividade indica o Período de Indução (PI), parâmetro que corresponde ao tempo (em horas) que uma amostra resiste à oxidação.

Figura 28 – Medidor de estabilidade oxidativa Rancimat 873 Metrohm (b)  
Representação esquemática da análise no Rancimat 873



Fonte: 873 Biodiesel Rancimat Manual (2009)

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados encontrados nos fluidos produzidos a partir das duas bases orgânicas avaliadas, sendo o mesmo dividido em três itens principais: no Item 5.1 são apresentados os resultados obtidos nos fluidos que utilizaram biodiesel oriundo de óleo de algodão ( $B_{\text{algodão}}$ ). São apresentados os resultados reológicos, avaliados a partir das propriedades viscosidade plástica (Item 5.1.1) e limite de escoamento (Item 5.1.2). A tixotropia do fluido é estudada a partir das forças géis medidas (Item 5.1.3). A qualidade da emulsão é analisada a partir da propriedade estabilidade elétrica (Item 5.1.4). Por fim, são avaliadas as propriedades térmicas (Item 5.1.5) e oxidativa (Item 5.1.6), utilizando-se o DSC/TG e RANCIMAT, respectivamente.

No Item 5.2 apresentam-se os resultados dos fluidos produzidos com o biodiesel denominado  $B_{\text{biomassa}}$ , obtido pela transesterificação de misturas de óleos de soja, algodão e gordura animal. De forma similar, são apresentados a viscosidade plástica (Item 5.2.1), o limite de escoamento (Item 5.2.2), a análise da gelificação (Item 5.2.3), a estabilidade elétrica (Item 5.2.4), o estudo da degradação térmica (Item 5.2.5) e por fim a estabilidade oxidativa (Item 5.2.6) dos fluidos produzidos com o biodiesel  $B_{\text{biomassa}}$ .

No Item 5.3, realiza-se uma comparação entre as propriedades reológicas, tixotrópicas e estabilidade elétrica dos fluidos preparados com as duas bases orgânicas, sendo apontadas as possíveis causas para as diferentes propriedades encontradas.

### 5.1 FLUIDO DE PERFURAÇÃO A BASE DE BODIESEL DE ALGODÃO

Na Tabela 7 é apresentada a matriz do planejamento fatorial e os resultados encontrados de viscosidade plástica ( $\mu_p$ ), limite de escoamento ( $\tau_0$ ), gel inicial ( $G_i$ ), gel final ( $G_f$ ) e estabilidade elétrica (EE) obtidos com os fluidos preparados. As leituras do viscosímetro Fann são obtidas nas unidades usuais utilizadas na indústria do petróleo, sendo a viscosidade plástica dada em cP, a tensão limite de escoamento, a força gel inicial e a força gel final são obtidas em lbf/100ft<sup>2</sup>. Adicionalmente, na Tabela 8, são apresentados os respectivos resultados convertidos para o sistema internacional de unidades.

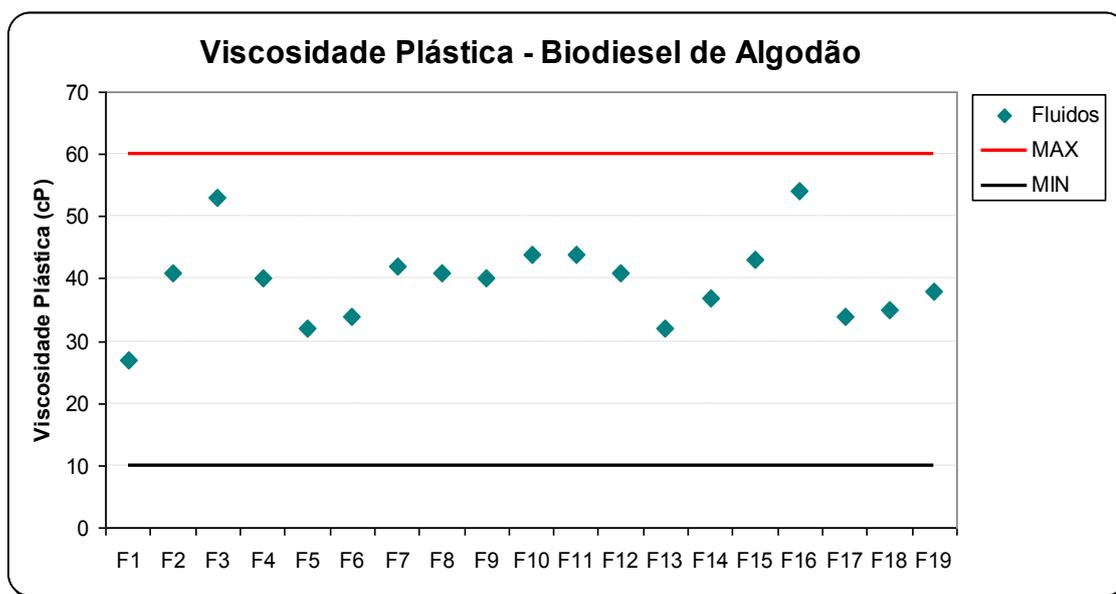
Tabela 7 – Propriedades reológicas, tixotrópicas e estabilidade elétrica dos fluidos preparados com B<sub>algodão</sub>

Fluidos	OA	EMU	SAL	SAP	$\mu_p$		$\tau_0$		$G_i$		$G_f$		EE	
					cP	Pa.s	lbf/100ft <sup>2</sup>	Pa	lbf/100ft <sup>2</sup>	Pa	lbf/100ft <sup>2</sup>	Pa	V	
F1	-	-	-	-	27	0,027	102	49	11	5	14	7	117,0	
F2	+	-	-	-	41	0,041	0	0	10	5	17	8	169,3	
F3	-	+	-	-	53	0,053	131	63	14	7	19	9	164,0	
F4	+	+	-	-	40	0,040	15	7	13	6	19	9	207,7	
F5	-	-	+	-	32	0,032	92	44	30	14	34	16	135,3	
F6	+	-	+	-	34	0,034	27	13	9	4	11	5	176,7	
F7	-	+	+	-	42	0,042	108	52	12	6	13	6	189,0	
F8	+	+	+	-	41	0,041	7	3	12	6	15	7	232,7	
F9	-	-	-	+	40	0,040	122	58	21	10	29	14	117,3	
F10	+	-	-	+	44	0,044	3	1	9	4	15	7	171,0	
F11	-	+	-	+	44	0,044	144	69	18	9	20	10	138,7	
F12	+	+	-	+	41	0,041	9	4	12	6	16	8	212,7	
F13	-	-	+	+	32	0,032	147	70	66	32	56	27	138,0	
F14	+	-	+	+	37	0,037	17	8	12	6	15	7	150,3	
F15	-	+	+	+	43	0,043	131	63	17	8	19	9	156,3	
F16	+	+	+	+	54	0,054	6	3	14	7	19	9	230,0	
F17	0	0	0	0	34	0,034	67	32	10	5	14	7	187,7	
F18	0	0	0	0	35	0,035	54	26	10	5	13	6	167,7	
F19	0	0	0	0	38	0,038	56	27	14	7	19	9	181,0	

### 5.1.1 VISCOSIDADE PLÁSTICA

A viscosidade plástica é uma medida da fricção resultante do choque das partículas presentes no fluido. Os valores encontrados de todos os fluidos produzidos utilizando-se biodiesel de algodão são apresentados na Figura 29. Também foram plotados nesse gráfico os limites inferior e superior desejáveis para a viscosidade plástica de um fluido de emulsão inversa a base de éster, conforme estudos anteriores de MUELLER *et al.* (1999), QUDAIHY *et al.* (2005), ABDUL HABIB *et al.* (2014) e LI *et al.* (2016).

Figura 29 – Viscosidade plástica dos fluidos produzidos com B<sub>algodão</sub>



Ao se analisar a Figura 29, observa-se que a viscosidade plástica apresentou valor mínimo de 27 cP (0,027 Pa.s), chegando ao máximo de 54 cP (0,054 Pa.s). Assim sendo, todos os fluidos avaliados apresentaram a viscosidade plástica dentro do intervalo desejável para um fluido de emulsão inversa a base de éster, cuja faixa varia de 10 a 60 cP (MUELLER *et al.*, 1999; QUDAIHY *et al.*, 2005; ABDUL HABIB *et al.*, 2014, LI *et al.*, 2016).

Valores muito baixos de viscosidade plástica (abaixo de 10 cP) não são apropriados para fluidos de perfuração, pois podem dificultar a remoção dos cascalhos gerados durante a perfuração do poço. Em contrapartida, fluidos de perfuração que apresentam alta viscosidade (acima de 60 cP) podem gerar elevada perda de carga no sistema. Portanto, deve haver um equilíbrio entre a capacidade de carregamento e a suspensão de sólidos do fluido, facilitado pela viscosidade elevada e a manutenção de um fluido passível de ser bombeado, sem elevar substancialmente a pressão no fundo do poço, evitando, assim, que se fracture a formação ao se iniciar a perfuração.

A Tabela 8 apresenta os valores da análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta viscosidade plástica ( $\mu_p$ ), onde também é apresentado o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Tabela 8 – Análise de variância (ANOVA) para a viscosidade plástica dos fluidos preparados com B<sub>algodão</sub>

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	p
(1)OA	22,5625	1	22,5625	5,20673	0,150011
(2)EMU	315,0625	1	315,0625	72,70673	0,013476
(3)SAL	14,0625	1	14,0625	3,24519	0,213426
(4)SAP	39,0625	1	39,0625	9,01442	0,095334
1 x 2	60,0625	1	60,0625	13,86058	0,065173
1 x 3	14,0625	1	14,0625	3,24519	0,213426
1 x 4	14,0625	1	14,0625	3,24519	0,213426
2 x 3	22,5625	1	22,5625	5,20673	0,150011
2 x 4	10,5625	1	10,5625	2,43750	0,258855
3 x 4	5,0625	1	5,0625	1,16827	0,392760
1 x 2 x 3	85,5625	1	85,5625	19,74519	0,047096
1 x 2 x 4	52,5625	1	52,5625	12,12981	0,073471
1 x 3 x 4	14,0625	1	14,0625	3,24519	0,213426
2 x 3 x 4	76,5625	1	76,5625	17,66827	0,052206
Falta de Ajuste	62,0899	2	31,0450	7,16422	0,122486
Erro Puro	8,6667	2	4,3333	<b>R<sup>2</sup></b>	
Total	816,6316	18	-	<b>0,91336</b>	

De acordo com Barros Neto *et al.* (2010), na análise de variância de um modelo, uma parte da variação total das observações em torno da média é descrita pela equação de regressão, enquanto o restante faz parte dos resíduos; assim, quanto maior for a fração descrita pela regressão, ou melhor, quanto mais próximo de 1 for o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ), melhor será o ajuste do modelo. O valor do coeficiente de determinação encontrado ( $R^2 = 0,91336$ ) mostra um bom ajuste do modelo aos dados observados. Esse fato também pode ser evidenciado a partir da Figura 30, onde se observa que os valores experimentais apresentaram boa aproximação à linha de tendência.

O diagrama de Pareto foi utilizado na análise e no cálculo dos efeitos de cada parâmetro. A partir dele se obtêm as melhores interações entre os fatores e quais destes são mais significativos no experimento. O valor  $p = 0,05$  indica o limite de significância, abaixo do qual a variável pode ser considerada insignificante ou sem

influência no experimento a um nível de significância de 95%. O Diagrama de Pareto gerado é apresentado na Figura 31.

Figura 30 – Valores previstos *versus* observados para a viscosidade plástica dos fluidos preparados com B<sub>algodão</sub>

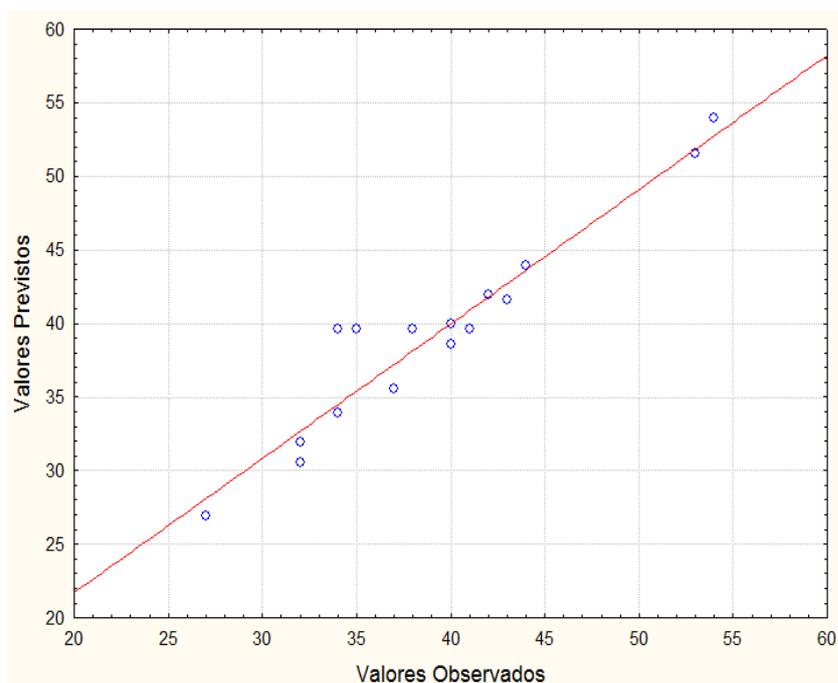
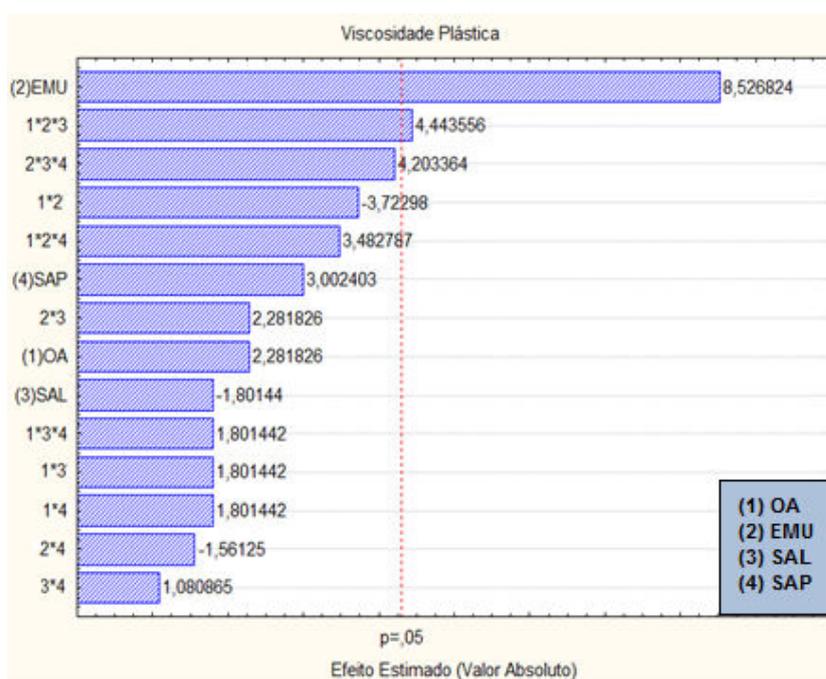


Figura 31 – Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento da viscosidade plástica dos fluidos preparados com B<sub>algodão</sub>



Através do diagrama de Pareto, observou-se que a concentração de emulsificante apresentou efeito significativo na viscosidade plástica. Além disso, uma interação de segunda ordem entre a razão óleo-água, emulsificante e salinidade também foi significativa em um nível de 95% de confiança. Verificou-se ainda que a concentração de saponificante não foi estatisticamente significativa na avaliação da viscosidade plástica.

Posteriormente, realizaram-se as análises de regressão das variáveis de resposta com estimativa dos parâmetros, cuja finalidade foi obter equações que possam representar o comportamento das variáveis de resposta frente às variáveis de controle. Considerando apenas as variáveis significativas, a Equação (18) em variáveis codificadas foi encontrada:

$$\mu_p = 39,5786 + 4,4375(EMU) + 2,3125(EMU)(OA)(SAL) \quad (18)$$

Após a realização dos experimentos e da seleção dos fatores significativos, uma metodologia de análise de superfícies de respostas pode ser executada para otimização do experimento. Neste sentido, otimizar significa encontrar os valores das variáveis que irão produzir a melhor resposta desejada, isto é, encontrar a região ótima na superfície definida pelos fatores.

A metodologia de superfície de resposta baseia-se na construção de modelos matemáticos empíricos que geralmente empregam funções polinomiais lineares ou quadráticas para descrever o sistema estudado e, conseqüentemente, dão condições de explorar (modelar e deslocar) o sistema até sua otimização.

No modelo de Bingham, que apesar de sua simplicidade, é amplamente utilizado na indústria do petróleo, as propriedades reológicas são definidas através dos parâmetros viscosidade plástica e limite de escoamento. Fisicamente, a viscosidade plástica é a propriedade relacionada com o atrito entre as partículas dispersas, responsável pela resistência ao escoamento (AMORIM, 2003).

As Figuras 32 e 33 ilustram as superfícies de respostas construídas de forma a avaliar o efeito das mudanças nas variáveis controladas sobre a viscosidade plástica.

Figura 32 – Superfície de resposta para a viscosidade plástica em função do emulsificante e salinidade dos fluidos preparados com  $B_{\text{algodão}}$

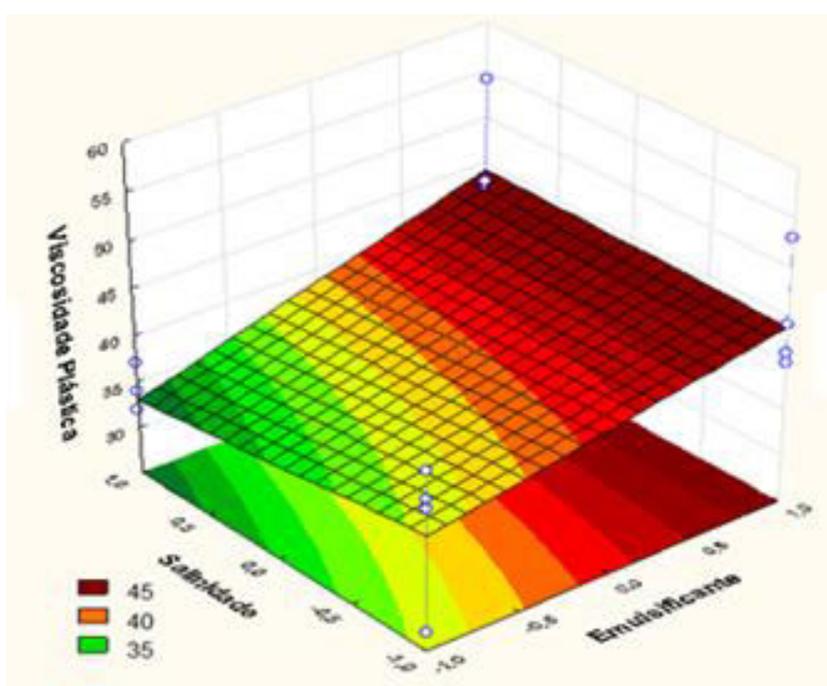
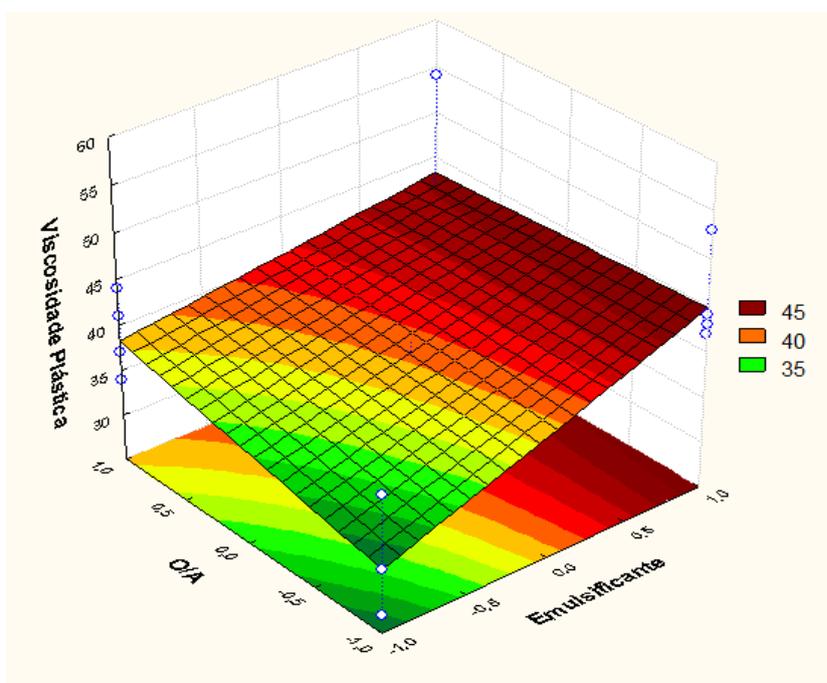


Figura 33 – Superfície de resposta para a viscosidade plástica em função do emulsificante e razão óleo-água dos fluidos preparados com  $B_{\text{algodão}}$



Recorrendo-se as superfícies de resposta apresentadas nas Figuras 32 e 33 e a equação do modelo apresentada na Equação (18), verifica-se que o aumento da

concentração de emulsificante promove o aumento da viscosidade plástica. Os emulsificantes são compostos que são parcialmente solúveis em água e óleo. Devido a essa estrutura molecular, tendem a se concentrar na interface óleo/água, onde formam películas interfaciais. Isso geralmente conduz a um abaixamento da tensão interfacial e promove a dispersão e a emulsificação das gotículas (KOKAL; ARAMCO, 2007). A não ser que a tensão interfacial seja zero, há uma tendência para as gotículas coalescerem com redução da área de contato óleo-água, contudo, a presença de uma camada de tensoativo na superfície da gotícula reduz a possibilidade de colisões conduzindo a coalescência das gotículas (FLORENCE e ATTWOOD, 2011). Com isso, há um aumento do atrito entre as gotículas que é refletido no aumento da viscosidade plástica do fluido.

Observou-se também uma interação positiva de segunda ordem entre as variáveis OA, EMU e SAL. A presença de íons sódio e cloro presente na salmoura podem influenciar o comportamento da película interfacial. Na interface, esses íons podem reagir quimicamente com os grupos hidrofílicos para formar sais. Muitas espécies de moléculas polares estão presentes na interface e cada espécie responde a essa interação de forma diferente. Efeitos sinérgicos podem ocorrer quando vários cátions diferentes estão presentes ao mesmo tempo, afetando a viscosidade do fluido.

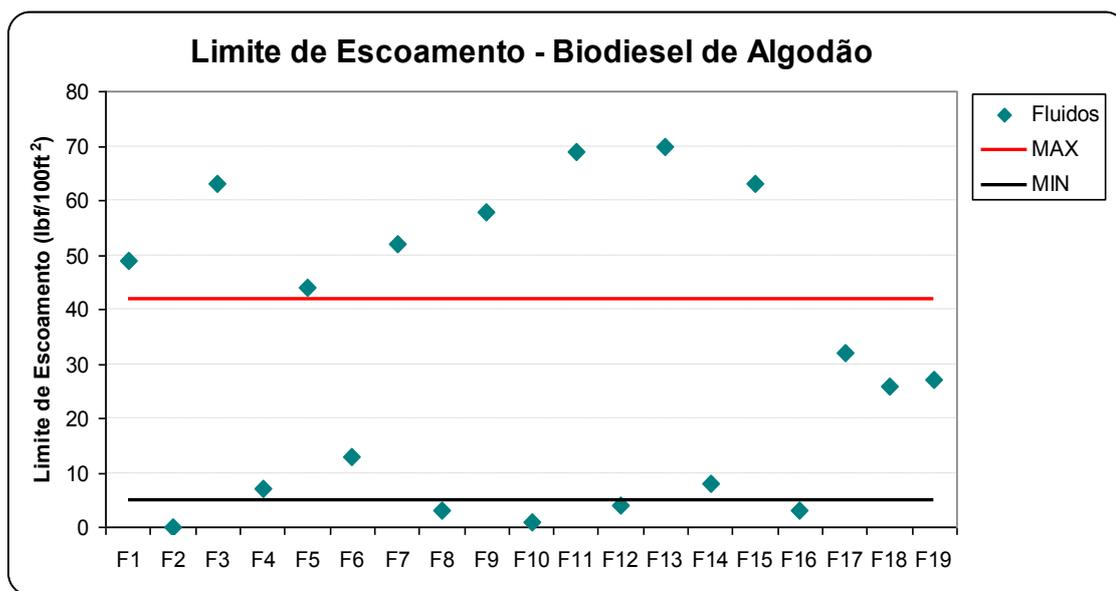
Pal *et. al. apud* Schramm (2006) realizaram uma revisão dos modelos teóricos para prever a viscosidade de emulsões. Esses modelos mostram que a viscosidade aparente aumenta com a fração volumétrica da fase dispersa. Este efeito foi percebido na faixa de trabalho avaliada nesse trabalho, ou seja, o aumento da concentração de água no sistema levou ao acréscimo de viscosidade dos fluidos produzidos, pois houve acréscimo de atrito entre as gotas, o que proporciona um aumento na viscosidade.

### 5.1.2 LIMITE DE ESCOAMENTO

O limite de escoamento ( $\tau_0$ ) é um parâmetro reológico que representa a tensão mínima necessária para que o fluido inicie o escoamento. Caso seja aplicada uma tensão menor do que a tensão limite, o fluido se comportará como um sólido plástico. Os valores encontrados para o limite de escoamento de todos os fluidos produzidos utilizando-se biodiesel de algodão são apresentados na Figura 34.

Também foram plotados nesse gráfico os limites inferior e superior desejáveis para o limite de escoamento de um fluido de emulsão inversa a base de éster, conforme estudos anteriores de MUELLER *et al.* (1999), QUDAIHY *et al.* (2005), ABDUL HABIB *et al.* (2014) e LI *et al.* (2016).

Figura 34 – Limite de escoamento dos fluidos produzidos com  $B_{\text{algodão}}$



A partir da análise da Figura 34, observa-se que o limite de escoamento apresentou valor mínimo de 0 lbf/100ft<sup>2</sup> (0 Pa), chegando ao máximo de 147 lbf/100ft<sup>2</sup> (70 Pa). Das dezessete diferentes formulações avaliadas, apenas seis amostras (F4, F6, F8, F12, F14 e F16) apresentaram o limite de escoamento dentro do intervalo desejável para um fluido de emulsão inversa a base de éster, cuja faixa varia de 5 a 42 lbf/100ft<sup>2</sup> (2,5 a 20 Pa) (MUELLER *et al.*, 1999; QUDAIHY *et al.*, 2005; ABDUL HABIB *et al.*, 2014, LI *et al.*, 2016). A característica em comum que esses fluidos apresentaram em sua formulação foi a razão óleo-água codificada no nível superior do experimento (70/30), sendo esse fator determinante para alcançar valores de limite de escoamento dentro de faixa de trabalho definida como aceitável para a poços utilizando fluidos à base de éster.

Observou-se também que todos os fluidos preparados com razão óleo-água 60/40 apresentaram limite de escoamento superior a 90 lbf/100ft<sup>2</sup> (43,2 Pa). Como o limite de escoamento representa as forças de interação de natureza elétrica partícula-partícula presentes no fluido, a maior quantidade de água no sistema

tornou este parâmetro excessivamente elevado. Altos valores de limite de escoamento podem acarretar indução de perda de fluido para a formação durante a perfuração, além de dificultar a aderência do revestimento ao poço durante a cimentação, etapa essa posterior à perfuração do poço.

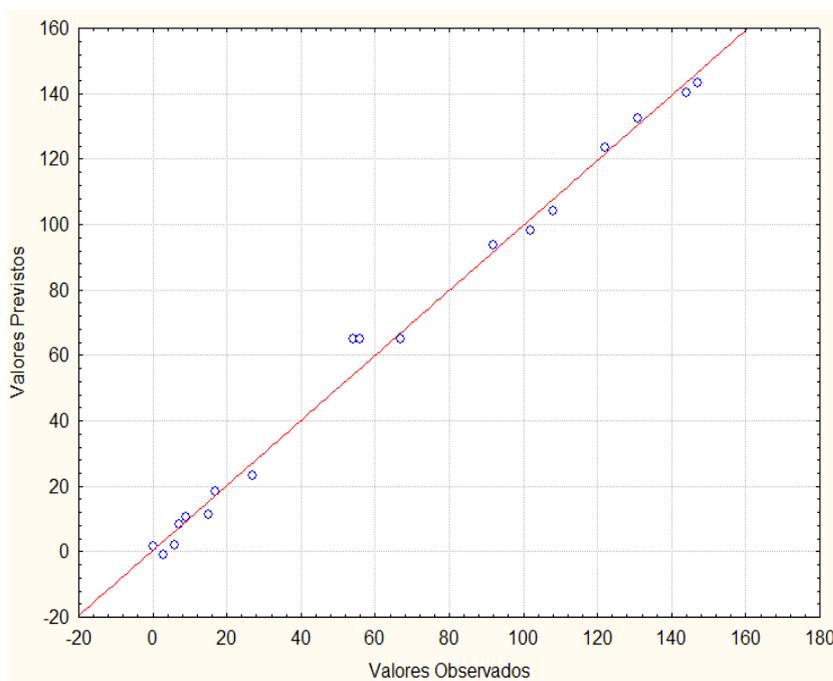
Portanto, o limite de escoamento do fluido deve ser ajustado para otimizar a desempenho do fluido, respeitando os requisitos de densidade, geometria e inclinação do poço, vazão de circulação e temperatura de operação (MI SWACO, 2008). A Tabela 9 apresenta os valores da análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta limite de escoamento, onde também é apresentado o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Tabela 9 – Análise de variância (ANOVA) para o limite de escoamento dos fluidos preparados com B<sub>algodão</sub>

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	p
(1)OA	49840,56	1	49840,56	1017,154	0,000982
(2)EMU	105,06	1	105,06	2,144	0,280702
(3)SAL	5,06	1	5,06	0,103	0,778368
(4)SAP	588,06	1	588,06	12,001	0,074173
1 x 2	232,56	1	232,56	4,746	0,161230
1 x 3	162,56	1	162,56	3,318	0,210133
1 x 4	976,56	1	976,56	19,930	0,046690
2 x 3	663,06	1	663,06	13,532	0,066602
2 x 4	95,06	1	95,06	1,940	0,298293
3 x 4	85,56	1	85,56	1,746	0,317269
1 x 2 x 3	0,06	1	0,06	0,001	0,974754
1 x 2 x 4	95,06	1	95,06	1,940	0,298293
1 x 3 x 4	175,56	1	175,56	3,583	0,198898
2 x 3 x 4	3,06	1	3,06	0,062	0,825922
Falta de Ajuste	250,65	2	125,33	2,558	0,281083
Erro Puro	98,00	2	49,00	<b>R<sup>2</sup></b>	
Total	53376,53	18	-	<b>0,99347</b>	

O valor do coeficiente de determinação encontrado ( $R^2 = 0,99347$ ) mostra um excelente ajuste do modelo. Esse fato também pode ser evidenciado a partir da Figura 35, onde se observa que os valores experimentais apresentaram boa aproximação à linha de tendência.

Figura 35 – Valores previstos *versus* observados para o limite de escoamento dos fluidos preparados com  $B_{\text{algodão}}$

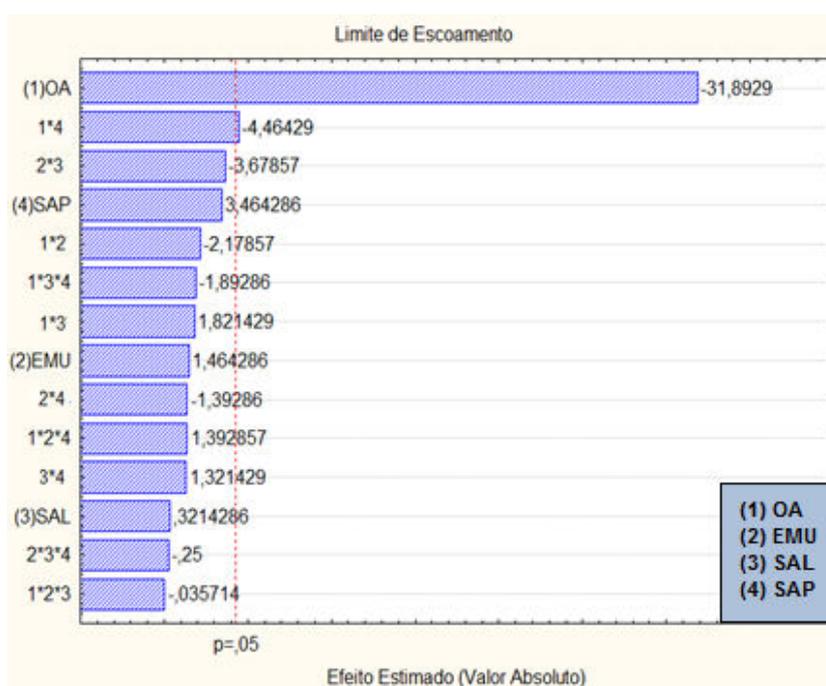


Conforme mostrado na pelo diagrama de Pareto (Figura 36), a razão óleo-água e a concentração de saponificante apresentaram efeitos significativos a um nível de significância de 95% sobre a tensão limite de escoamento.

A partir de uma regressão multivariada, pode-se chegar numa equação para calcular o valor de  $\tau_0$  a partir das variáveis independentes codificadas numa equação do tipo 19:

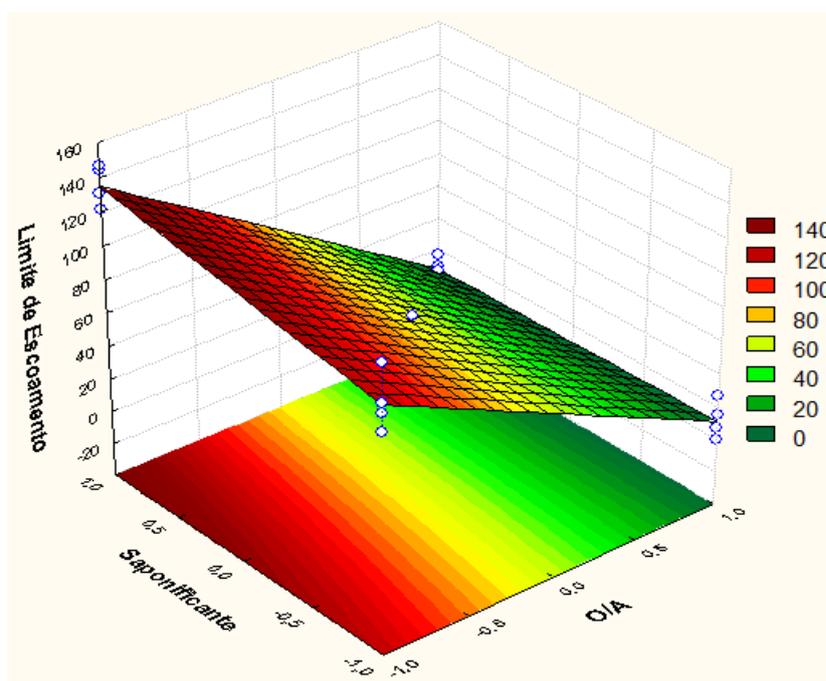
$$\tau_0 = 65,1579 - 55,8125(OA) - 7,8125(OA)(SAP) \quad (19)$$

Figura 36 – Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento do limite de escoamento dos fluidos preparados com  $B_{\text{algodão}}$



A Figura 37 representa a superfície de resposta obtida, onde a variável resposta  $\tau_0$  é representada graficamente em função de um ou mais fatores do processo (OA e SAP).

Figura 37 – Superfície de resposta para o limite de escoamento em função do saponificante e razão óleo-água dos fluidos preparados com  $B_{\text{algodão}}$



A partir da análise da superfície de resposta obtida para o limite de escoamento (Figura 37), observou-se que o parâmetro  $\tau_0$  apresentou comportamento inversamente proporcional ao aumento da razão óleo-água. Além disso, observa-se uma interação negativa de primeira ordem entre as variáveis OA e SAP. Segundo Salager (2006) o aumento da quantidade de água no sistema torna o sistema mais viscoso, pois com o aumento da fração volumétrica da fase interna da emulsão, eleva-se o atrito entre suas gotas, o que proporciona um aumento na viscosidade. Como o limite de escoamento é a força necessária para romper as ligações eletrostáticas, uma maior concentração de água e aditivos implica em uma maior quantidade de ligações a serem rompidas e, conseqüentemente, num maior limite de escoamento.

O limite de escoamento representa o esforço requerido para iniciar um fluido em movimento. É um indicador das forças de atração entre as partículas quando o fluido de perfuração está em repouso. A adição de sólidos, a quebra de sólidos em pedaços menores e a introdução de partículas carregadas podem aumentar o limite de escoamento (THOMAS, 2004).

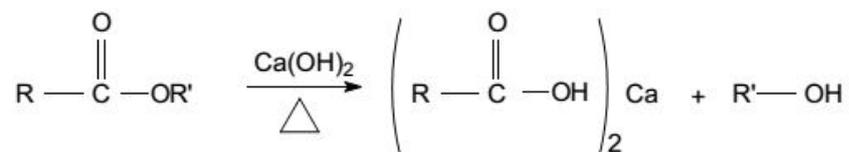
Pelo fato do limite de escoamento estar relacionado às forças de interação de natureza elétrica partícula-partícula presentes no fluido, a adição de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  ao sistema resultou no aumento do limite de escoamento. Este efeito pode ser explicado a partir da reação de saponificação entre os ácidos graxos presentes no emulsificante, que em presença de hidróxido de cálcio geram um sal orgânico e água de acordo com a reação esquematizada abaixo:



O sabão formado (sal de ácido carboxílico) possui uma parte oleofílica, constituída por átomos de carbono de longa cadeia e um grupamento iônico da molécula solúvel em água. Quando sabão é formado numa mistura de óleo e água, as suas moléculas localizam-se na interface desses líquidos imiscíveis, ficando o terminal hidrofílico no interior da água e o oleofílico no interior do óleo. Isto reduz a energia superficial de interface, tornando o sistema relativamente estável.

A maioria das bases orgânicas utilizadas tem grande resistência à presença de agentes alcalinos. Entretanto, os ésteres presentes no biodiesel podem sofrer

hidrólise em condições de alta temperatura e pH, produzindo um sal graxo e álcool, conforme reação abaixo:

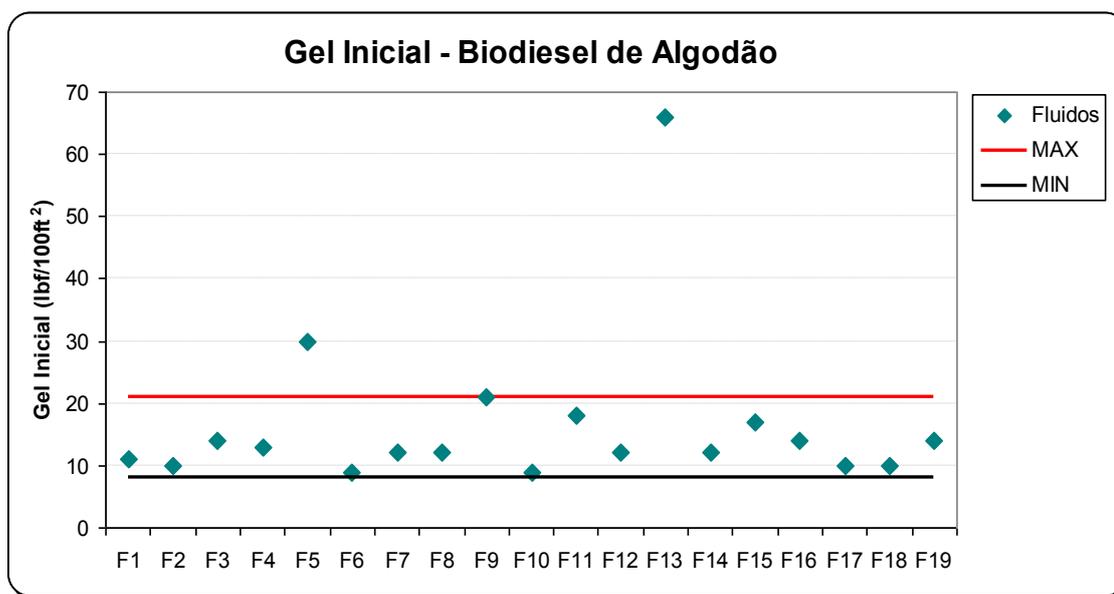


Os subprodutos dessa reação podem afetar de forma prejudicial as propriedades reológicas dos fluidos de perfuração. Portanto, em fluidos base éster, deve-se otimizar a reserva alcalina do fluido, de forma que se forme o sabão que promova a estabilidade da emulsão, sem, no entanto, causar o efeito adverso de hidrólise do éster, que acarretaria um acréscimo excessivo nas propriedades reológicas e tixotrópicas (viscosidade, tensão limite de escoamento e valores de força gel), além de aumento da toxicidade do fluido, pela formação do álcool como subproduto da reação de hidrólise.

### 5.1.3 ANÁLISE DA GELIFICAÇÃO

A força gel inicial ( $G_i$ ) é um parâmetro de natureza tixotrópica que indica o grau de gelificação de um fluido dentro de um período de dez segundos na condição estática. É usualmente medido no campo para indicar se o fluido está gelificando muito rápido ou muito devagar.

Os valores encontrados para o gel inicial de todos os fluidos produzidos utilizando-se biodiesel de algodão são apresentados na Figura 38. Também foram plotados nesse gráfico os limites inferior e superior desejáveis para o gel inicial de um fluido de emulsão inversa a base de éster, conforme estudos anteriores de MUELLER *et al.* (1999) QUDAIHY *et al.* (2005), ABDUL HABIB *et al.* (2014) e LI *et al.* (2016).

Figura 38 – Gel inicial dos fluidos produzidos com B<sub>algodão</sub>

Para as amostras preparadas com biodiesel de algodão, a força gel inicial apresentou valor mínimo de 9 lbf/100ft<sup>2</sup> (4 Pa), chegando ao máximo de 66 lbf/100ft<sup>2</sup> (32 Pa). Apenas dois fluidos avaliados (F5 e F13) apresentaram a força gel inicial fora do intervalo desejável para um fluido de emulsão inversa a base de éster, cuja faixa deve variar de 8 a 21 lbf/100ft<sup>2</sup> (4 a 10 Pa) (MUELLER *et al.*, 1999; QUDAIHY *et al.*, 2005; ABDUL HABIB *et al.*, 2014, LI *et al.*, 2016). Esses fluidos (F5 e F13) apresentaram formulação muito similar, com mesma razão óleo-água (60/40), mesma concentração de emulsificante (5 lb/bbl = 14,3 kg/m<sup>3</sup>) e sal (53 lb/bbl = 150 kg/m<sup>3</sup>), diferindo apenas na concentração de saponificante. Essa combinação de fatores ocasionou uma modificação na dupla camada elétrica, refletindo em um aumento da força gel inicial, para a faixa de concentrações analisadas.

A análise através do *software* STATISTICA 7.0 não mostrou relação estatisticamente significativa dos parâmetros estudados (OA, EMU, SAP e SAL) na faixa de valores estudada para a propriedade força gel inicial, a um nível de significância de 95%. É razoável supor que o tempo necessário para identificação dos efeitos significativos na gelificação do fluido deve ser superior ao tempo de análise do gel inicial (10 segundos) para esta base orgânica avaliada.

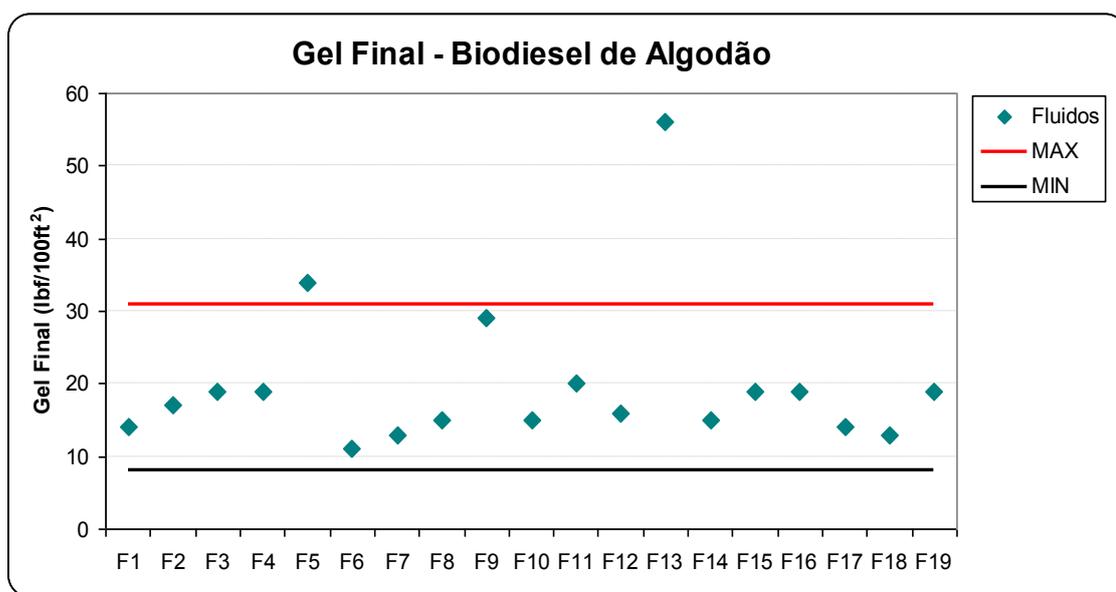
A força gel final ( $G_f$ ) é também um parâmetro de natureza tixotrópica que indica o grau de gelificação de um fluido dentro de um período de dez minutos na condição estática. Espera-se que a medida do ângulo de deformação da mola seja

menor para o gel inicial e um pouco maior para o gel final, pois desta forma a agregação do fluido na medida inicial não tem sido suficiente para formar um fluido rígido, não necessitando de uma grande força para quebrar este gel e na medida do gel final será originado um gel mais rígido (mais difícil de quebrar) formado pela agregação das partículas que o compõe (MACHADO, 2002).

Os valores encontrados para o gel final de todos os fluidos produzidos utilizando-se biodiesel de algodão, bem como os limites inferior e superior desejáveis para um fluido de emulsão inversa a base de éster, conforme estudos anteriores de MUELLER *et al.* (1999) QUDAIHY *et al.* (2005), ABDUL HABIB *et al.* (2014) e LI *et al.* (2016) são apresentados na Figura 39

Para as amostras preparadas com biodiesel de algodão, a força gel final apresentou valor mínimo de 11 lbf/100ft<sup>2</sup> (5 Pa), chegando ao máximo de 56 lbf/100ft<sup>2</sup> (27 Pa). A força gel final seguiu a tendência da força gel inicial, onde apenas dois fluidos (F5 e F11) apresentaram valores fora do intervalo desejável para um fluido de emulsão inversa a base de éster, cuja faixa varia de 8 a 31 lbf/100ft<sup>2</sup> (4 a 15 Pa) (MUELLER *et al.*, 1999; QUDAIHY *et al.*, 2005; ABDUL HABIB *et al.*, 2014, LI *et al.*, 2016).

Figura 39 – Gel final dos fluidos produzidos com B<sub>algodão</sub>



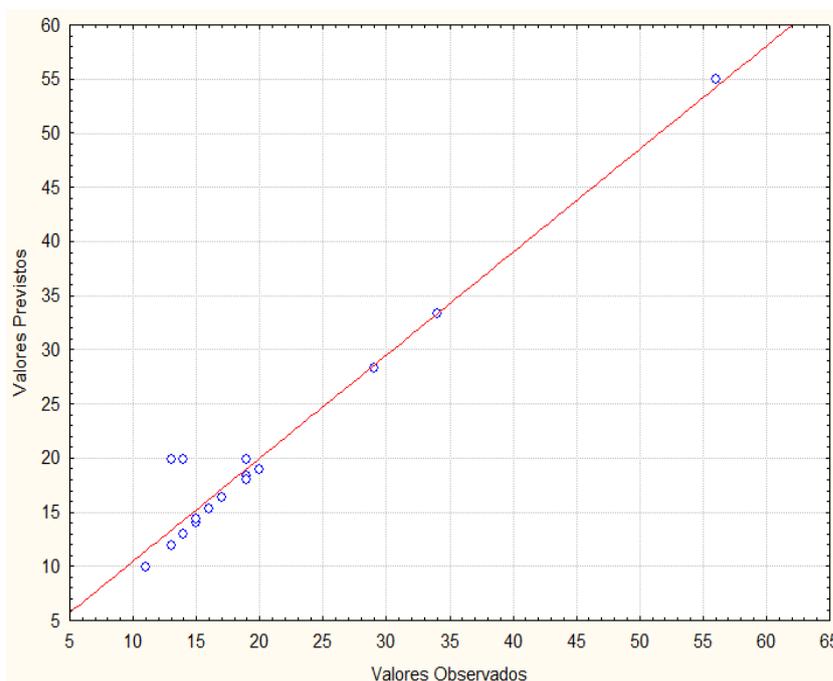
A Tabela 10 apresenta os valores da análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta força gel final ( $G_f$ ), onde é apresentado o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Tabela 10 – Análise de variância (ANOVA) para a força gel final dos fluidos preparados com  $B_{\text{algodão}}$

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	p
(1)OA	370,563	1	370,5625	35,86089	0,026771
(2)EMU	162,563	1	162,5625	15,73185	0,058082
(3)SAL	68,063	1	68,0625	6,58669	0,124168
(4)SAP	138,062	1	138,0625	13,36089	0,067370
1 x 2	333,063	1	333,0625	32,23185	0,029652
1 x 3	138,063	1	138,0625	13,36089	0,067370
1 x 4	105,063	1	105,0625	10,16734	0,085874
2 x 3	150,062	1	150,0625	14,52218	0,062476
2 x 4	60,063	1	60,0625	5,81250	0,137446
3 x 4	39,062	1	39,0625	3,78024	0,191301
1 x 2 x 3	217,563	1	217,5625	21,05444	0,044359
1 x 2 x 4	52,563	1	52,5625	5,08669	0,152780
1 x 3 x 4	0,062	1	0,0625	0,00605	0,945090
2 x 3 x 4	0,063	1	0,0625	0,00605	0,945090
Falta de Ajuste	72,985	2	36,4923	3,53152	0,220677
Erro Puro	20,667	2	10,3333	<b><math>R^2</math></b>	
Total	1928,526	18	-	<b>0,95144</b>	

O modelo encontra-se bem ajustado, com  $R^2 = 0,95144$ . Esse fato também pode ser evidenciado a partir da Figura 40 onde se observa que os valores experimentais apresentaram boa aproximação à linha de tendência.

Figura 40 – Valores previstos *versus* observados para o gel final dos fluidos preparados com B<sub>algodão</sub>

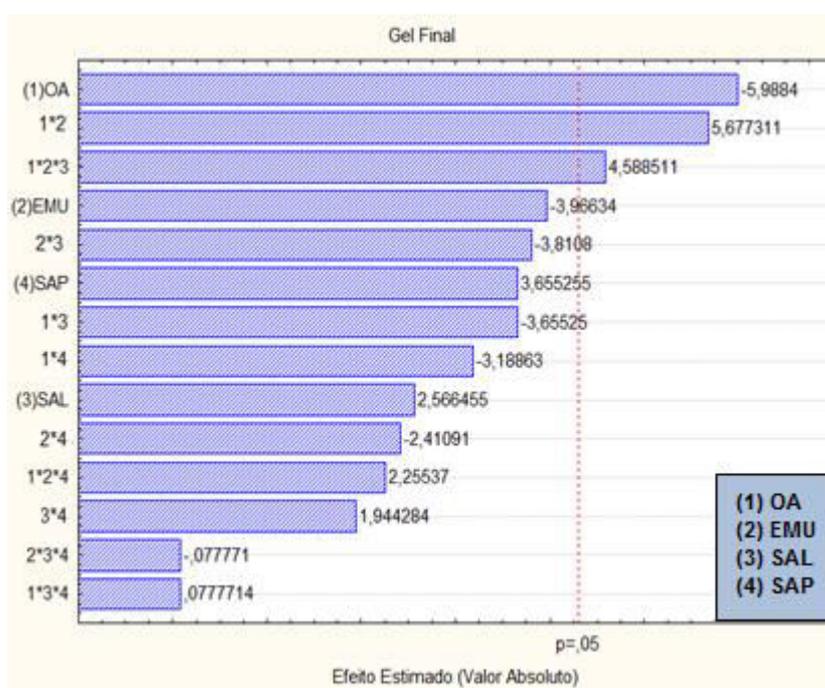


Conforme mostrado pelo diagrama de Pareto (Figura 41), a razão óleo-água apresentou o maior efeito sobre a gelificação do fluido, avaliado a partir do parâmetro de gel final. Além disso, observou-se um efeito de primeira ordem entre OA e EMU e um efeito de segunda ordem entre OA, EMU e SAL, em um nível de significância de 95%. Verificou-se ainda que a concentração de saponificante não é estatisticamente significativa na avaliação desta propriedade, na faixa experimental avaliada. A formação de uma estrutura gelificada tende a se intensificar com o passar do tempo com o fluido na condição estática. Com isso, foi possível observar os efeitos das variáveis sobre a gelificação, o que não ocorreu na avaliação do gel inicial.

A partir de uma regressão multivariada, pode-se chegar à Equação 20 para calcular o valor do  $G_f$  a partir das variáveis de entrada codificadas:

$$G_f = 19,8421 - 4,8125(OA) + 4,5625(OA)(EMU) + 3,6875(OA)(EMU)(SAL) \quad (20)$$

Figura 41 – Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento do gel final dos fluidos preparados com B<sub>algodão</sub>



Nas Figuras 42, 43 e 44 são apresentadas as superfícies de resposta. Em cada gráfico se apresenta a avaliação de 2 variáveis na faixa de estudo, sendo as demais fixadas no valor central.

Figura 42 – Superfície de resposta para a força gel final em função da razão óleo-água e emulsificante dos fluidos preparados com B<sub>algodão</sub>

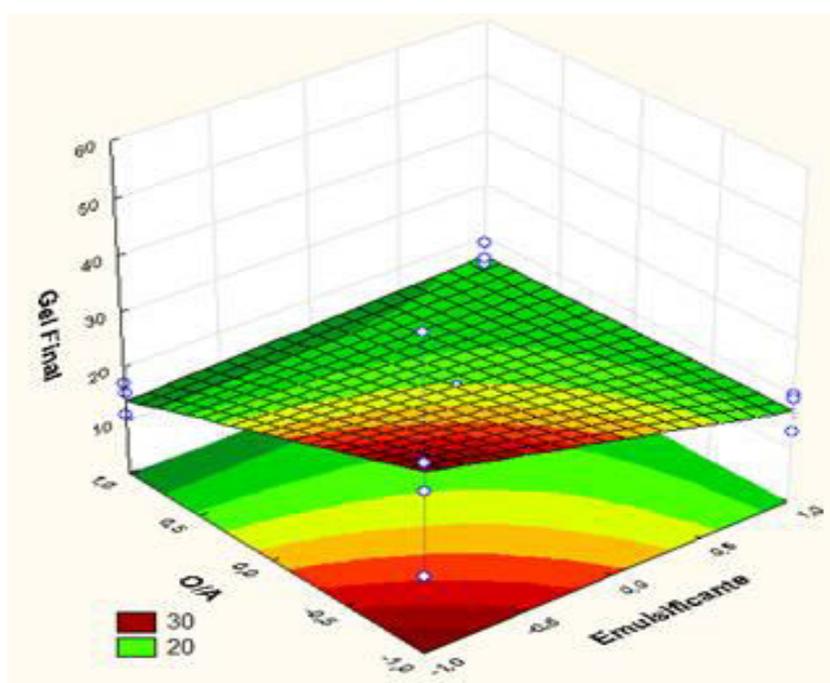


Figura 43 – Superfície de resposta para a força gel final em função da razão óleo-água e salinidade dos fluidos preparados com  $B_{\text{algodão}}$

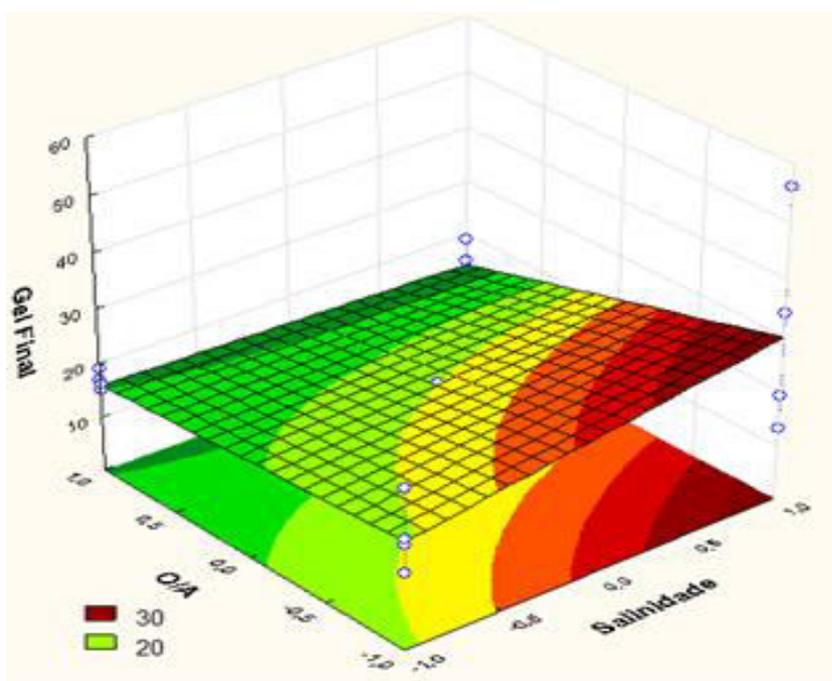
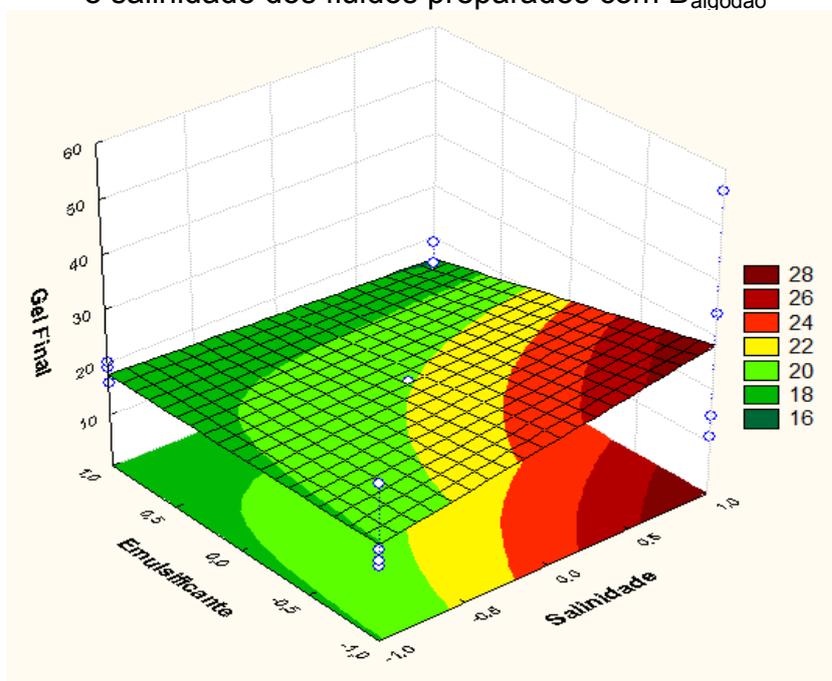


Figura 44 – Superfície de resposta para a força gel final em função do emulsificante e salinidade dos fluidos preparados com  $B_{\text{algodão}}$



Recorrendo-se as superfícies de resposta apresentadas e a regressão do modelo (Equação 20), verifica-se que a força gel final aumenta linearmente com o aumento da quantidade de água do sistema (diminuição da razão O/A). Além disso, observa-se que o aumento da salinidade eleva a força gel final.

A adição de água e eletrólitos provoca modificação na estrutura interfacial das emulsões. Em condições apropriadas, a adição de material iônico pode ajudar a estabilizar o sistema criando uma fina barreira eletrostática entre as gotas de fase dispersa, alterando algumas propriedades físicas locais do sistema como a constante dielétrica, a viscosidade e a densidade (MYERS, 1999). Como as forças da dupla camada elétrica estão associadas à formação de estruturas de gel, uma modificação na dupla camada elétrica reflete em alterações no comportamento do fluido (SOUZA, 2016). Portanto, o aumento da concentração de água e sal no meio modifica a estrutura do tipo gel formado durante o período de estática. Para a faixa de concentração analisada, essa modificação ocasionou aumento na força gel.

Além disso, verifica-se que esse parâmetro aumenta linearmente com a variável EMU, ou seja, o aumento da concentração de emulsificante promove o aumento da força gel final. A presença de emulsificante, dependendo de sua natureza e quantidade, tende a tornar a emulsão mais estável, pois os emulsificantes irão se concentrar na superfície das gotas, impedindo o agregamento entre as mesmas. Além disso, a adsorção de emulsificantes nas interfaces óleo-água diminui a energia interfacial, facilitando o cisalhamento das gotas e aumentando a área superficial das gotículas (fase dispersa) das emulsões (MIRHOSSEIN *et al.*, 2007).

A importância da influência da concentração de emulsificantes na reologia de emulsões foi abordada por Pal *et. al. apud* Schramm (2006). Segundo os autores, o aumento da concentração de emulsificante faz com que as gotas sejam menores, quando submetidas a mesma taxa de cisalhamento. Gotas de pequeno tamanho aumentam a área superficial total da fase dispersa, a interação entre as partículas e os efeitos de superfície, induzindo a formação de uma estrutura gelificada. Quando há imposição de uma taxa de cisalhamento, esta estrutura impõe resistência ao movimento. Tal efeito é percebido pelo aumento da força gel medida.

A partir dos valores de força gel final e inicial, foi possível calcular a magnitude da gelificação do fluido ( $\Delta G = G_f - G_i$ ). A diferença entre essas duas forças indica o grau de tixotropia do fluido, ou seja, qual foi a magnitude da gelificação da emulsão quando o mesmo é deixado em repouso. A Tabela 11 apresenta o grau de gelificação dos fluidos produzidos com biodiesel de algodão, em  $\text{lbf}/100\text{ft}^2$ . Também são apresentados os respectivos resultados convertidos para o sistema internacional de unidades (Pa).

O ideal é que o fluido apresente certa gelificação, de modo a sustentar os sólidos, especialmente em paradas de circulação. Entretanto, uma gelificação excessiva ocasiona problemas, tais como pistoneio excessivo, pressões muito elevadas em reinícios de circulação, ou até mesmo a perda da capacidade de circular. Sendo assim, a gelificação deve ser limitada, ou seja, os valores das leituras de gel devem estabilizar após algum tempo.

Caso a gelificação ocorra de modo muito intenso no fluido de perfuração, tem-se o denominado gel progressivo. Se o gel formado for muito forte e resistente ao cisalhamento, pode ser difícil retornar à circulação no poço, sendo necessário aplicar uma energia muito alta, que pode gerar uma pressão muito alta do fluido contra a parede do poço, podendo causar fraturas nas rochas.

Tabela 11 – Gelificação dos fluidos preparados com B<sub>algodão</sub>

Fluidos	OA	EMU	SAL	SAP	$\Delta G = G_f - G_i$	
					lbf/100ft <sup>2</sup>	Pa
F1	-	-	-	-	3	2
F2	+	-	-	-	7	3
F3	-	+	-	-	5	2
F4	+	+	-	-	6	3
F5	-	-	+	-	4	2
F6	+	-	+	-	2	1
F7	-	+	+	-	1	0
F8	+	+	+	-	3	1
F9	-	-	-	+	8	4
F10	+	-	-	+	6	3
F11	-	+	-	+	2	1
F12	+	+	-	+	4	2
F13	-	-	+	+	-10	-5
F14	+	-	+	+	3	1
F15	-	+	+	+	2	1
F16	+	+	+	+	5	2
F17	0	0	0	0	4	2
F18	0	0	0	0	3	1
F19	0	0	0	0	5	2

É usual considerar que um fluido exhibe gelificação progressiva quando  $\Delta G > 5 \text{ lbf}/100\text{ft}^2$  ( $\Delta G > 2 \text{ Pa}$ ) e não progressiva se  $\Delta G \leq 5 \text{ lbf}/100\text{ft}^2$  ( $\Delta G \leq 2 \text{ Pa}$ ) (SCHWALBERT, 2013). A partir da análise da Tabela 11, pode-se observar que dentre as formulações avaliadas, os fluidos F2, F4, F9 e F10 apresentaram gel progressivo. Observa-se que a salinidade de todos os fluidos que apresentaram gel progressivo foi de 53 lb/bbl (150.000 ppm). Muitas espécies de moléculas polares estão presentes na interface, e cada espécie responde a essa interação de forma diferente. Efeitos sinérgicos podem ocorrer quando vários cátions diferentes estão presentes ao mesmo tempo. Íons cloreto presentes na salmoura podem influenciar o comportamento da emulsão de diferentes maneiras. Portanto, para a faixa de trabalho avaliada, torna-se preferível trabalhar com a concentração de cloreto de sódio no valor máximo (91 lb/bbl = 260.000ppm), de forma a evitar a gelificação excessiva do fluido.

Espera-se que a medida do ângulo de deformação da mola seja menor para o gel inicial e um pouco maior para o gel final, pois desta forma a agregação do fluido na medida inicial não tem sido suficiente para formar um fluido rígido, não necessitando de uma grande força para quebrar este gel, e na medida do gel final será originado um gel mais rígido (mais difícil de quebrar) formado pela agregação das partículas que o compõe (MACHADO, 2002). Excetuando-se o fluido F13, todos os demais valores encontrados de gel inicial foram menores que o gel final para os fluidos avaliados.

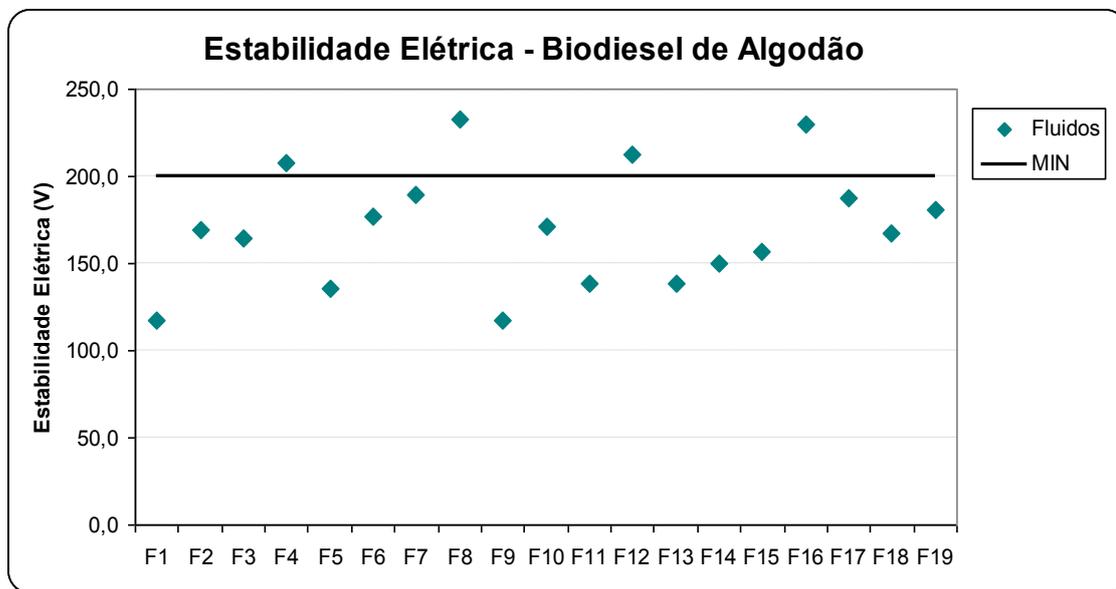
Possivelmente, o fluido F13 preparado apresentou um sistema instável, com possível quebra de emulsão. Quando o sistema emulsionado não está termodinamicamente estável, durante o período de 10 minutos, entre a medição da força gel inicial e final, pode ocorrer segregação da amostra no interior dos cilindros do viscosímetro. Com isso, a leitura do gel final apresenta valor inferior ao do gel inicial.

#### 5.1.4 ESTABILIDADE ELETRICA

A estabilidade elétrica, expressa em volt, é uma propriedade que pode indicar a estabilidade relativa da emulsão água em óleo. Uma emulsão “fraca”, isto é, com valor de estabilidade elétrica baixo, geralmente apresenta água ou sólidos livres no

sistema (MI SWACO, 2008). Os valores encontrados para a estabilidade elétrica são apresentados na Figura 45.

Figura 45 – Estabilidade elétrica dos fluidos produzidos com  $B_{\text{algodão}}$



Para as amostras preparadas com biodiesel de algodão, a estabilidade elétrica apresentou valor mínimo de 117 V, chegando ao máximo de 232,7 V. A estabilidade elétrica não possui limite superior, sendo convencionado o limite inferior de 200 V para a maioria das aplicações (MAGALHÃES *et al.*, 2016). Segundo esse critério, os fluidos F4, F8, F12 e F16 atenderam a especificação. Esses fluidos possuem formulação semelhante, com razão óleo-água na faixa máxima estudada (70/30) e concentração de emulsificante também codificada no limite superior do experimento (10lb/bbl = 28,5 kg/m<sup>3</sup>). Em geral, altas concentrações de água diminuem a estabilidade elétrica, portanto quanto maior a razão óleo-água, maior o valor desta propriedade. Adicionalmente, o aumento da concentração de emulsificante tornou o sistema mais estável, refletindo no aumento da estabilidade elétrica.

É importante salientar que fluidos recém-fabricados possuem, em geral, baixa estabilidade elétrica. Na prática de campo, a medição da estabilidade elétrica deve ser feita após o fluido percorrer um ciclo completo de circulação (superfície/interior da coluna/jatos da broca/anular poço-coluna/superfície), pois o fluido de perfuração somente irá adquirir elevada estabilidade quando submetido à temperatura do fundo de poço (50 °C em poços *onshore* típicos e acima de 100 °C em cenários *offshore*) e

quando sofrer cisalhamento nos jatos da broca, que proporciona estabilização mecânica da emulsão. Uma vez iniciada a perfuração, a barita, as argilas organofílicas e os próprios sólidos perfurados finamente divididos irão ajudar a estabilizar a emulsão, pois desde que convenientemente molhados por óleo, estas materias irão ser absorvidos na interface entre as gotículas de água e a fase contínua.

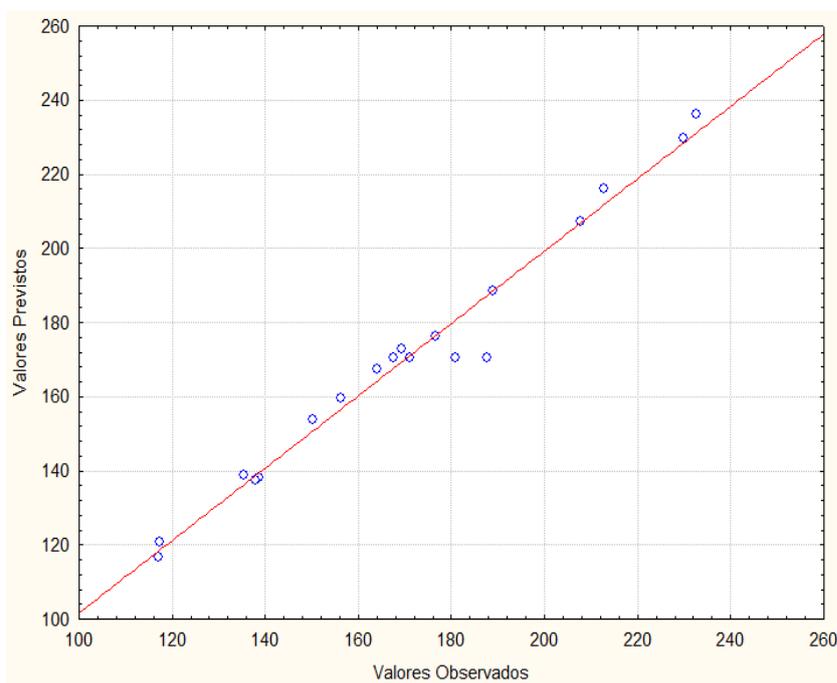
A Tabela 12 apresenta os valores da análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta estabilidade elétrica, onde também é apresentado o valor do coeficiente  $R^2$ .

Tabela 12 – Análise de variância (ANOVA) para a estabilidade elétrica dos fluidos preparados com  $B_{\text{algodão}}$

FATOR	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
(1)O/A	9735,11	1	9735,111	93,87429	0,010485
(2)MEU	7921,00	1	7921,000	76,38107	0,012841
(3)SAL	765,44	1	765,444	7,38107	0,112980
(4)SAP	373,78	1	373,778	3,60429	0,198046
1 x 2	354,69	1	354,694	3,42027	0,205636
1 x 3	173,36	1	173,361	1,67170	0,325246
1 x 4	66,69	1	66,694	0,64312	0,506725
2 x 3	220,03	1	220,028	2,12170	0,282530
2 x 4	72,25	1	72,250	0,69670	0,491717
3 x 4	103,36	1	103,361	0,99670	0,423287
1 x 2 x 3	169,00	1	169,000	1,62964	0,329939
1 x 2 x 4	484,00	1	484,000	4,66714	0,163327
1 x 3 x 4	58,78	1	58,778	0,56679	0,530090
2 x 3 x 4	7,11	1	7,111	0,06857	0,817931
Falta de Ajuste	291,64	2	145,821	1,40613	0,415605
Erro Puro	207,41	2	103,704	<b><math>R^2</math></b>	
Total	21003,66	18	-	<b>0,97624</b>	

O valor do coeficiente de determinação encontrado ( $R^2 = 0,97624$ ) indica que as variáveis independentes explicam 97,624% da variação da variável dependente. A partir do gráfico exibido na Figura 46, verificou-se boa aproximação dos valores experimentais à linha de tendência, apresentando leves desvios apenas em pontos específicos.

Figura 46 – Valores previstos *versus* observados para a estabilidade elétrica dos fluidos preparados com  $B_{\text{algodão}}$

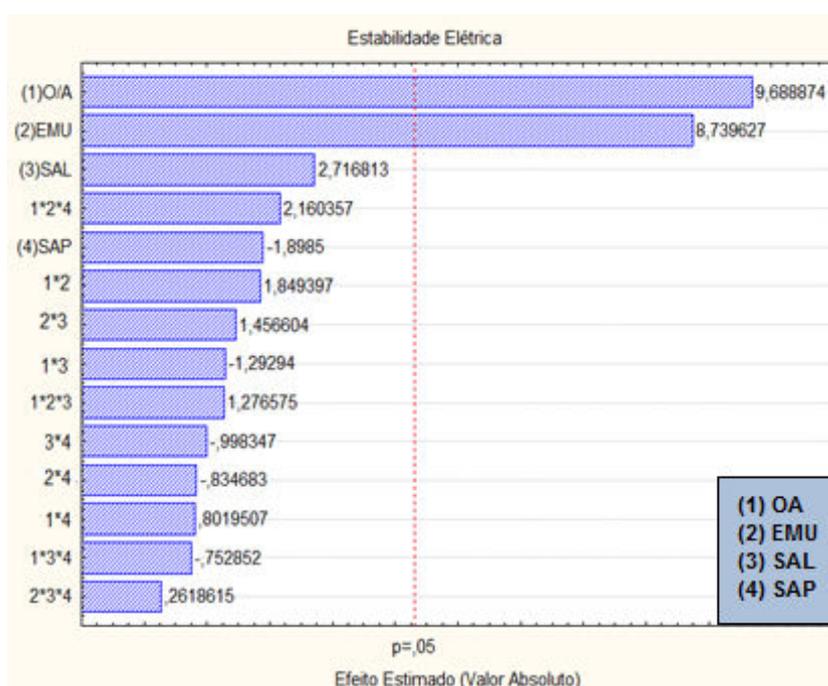


A sensibilidade dos parâmetros estudados sobre a resposta de interesse é examinada através do Diagrama de Pareto. Conforme mostrado na pelo diagrama de Pareto (Figura 47), a razão óleo-água e a concentração de emulsificante apresentaram efeitos significativos a um nível de significância de 95% sobre a estabilidade elétrica.

A análise de regressão possibilita encontrar uma relação razoável entre as variáveis de entrada e saída, por meio de relações empíricas. Considerando apenas os p-valores significativos, aqueles abaixo de 5%, obteve-se a Equação (21) em variáveis de entrada codificadas:

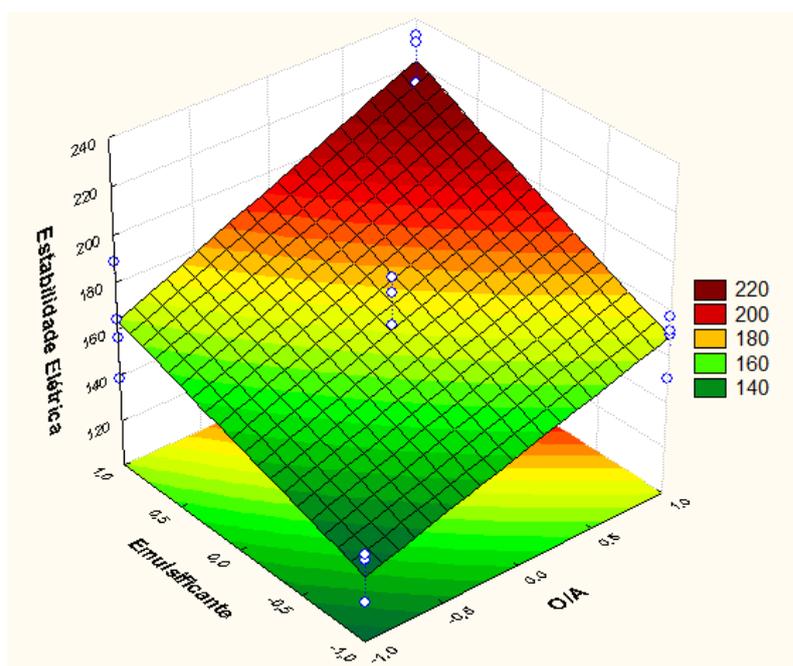
$$EE = 170,6491 + 24,6667(OA) + 22,2500(EMU) \quad (21)$$

Figura 47 – Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento da estabilidade elétrica dos fluidos preparados com  $B_{\text{algodão}}$



A influência das interações entre os parâmetros é analisada através da superfície de resposta. A Figura 48 apresenta o efeito da variação da razão óleo-água e concentração de emulsificante sobre a estabilidade elétrica.

Figura 48 – Superfície de resposta para a estabilidade elétrica em função do emulsificante e razão óleo-água dos fluidos preparados com  $B_{\text{algodão}}$



A estabilidade elétrica de uma emulsão é um indicativo de quão fortemente a água está emulsionada numa base orgânica (PEREZ, 2008). Altos valores de estabilidade elétrica são desejáveis, pois indicam emulsão estável. A partir da análise do modelo matemático gerado (Equação 21) e da superfície de resposta (Figura 48), pode-se constatar que a estabilidade elétrica do fluido preparado aumenta de forma linear com o aumento da razão óleo-água, pois altas concentrações de água diminuem a estabilidade elétrica, devido à redução da distância entre as gotículas de água, o que facilita o fechamento do circuito elétrico causado pela coalescência das gotículas.

A estabilidade elétrica aumentou de forma linear com o aumento da concentração de emulsificante primário. Segundo Silva *et al.* (2015), quando um emulsificante é adicionado ao sistema óleo-água, o sistema espontaneamente adsorve-o na interface óleo-água provocando a redução da tensão interfacial do sistema. No equilíbrio, a parte polar da molécula do emulsificante se orienta em direção à água, e a parte hidrofóbica em direção ao óleo, arranjo que representa um estado de estabilidade favorecido por interações entre os grupos. Este efeito foi observado nos fluidos preparados na faixa experimental avaliada, ou seja, o aumento da quantidade de emulsionante permitiu a formação de uma emulsão mais estável.

#### 5.1.5 ESTABILIDADE TÉRMICA

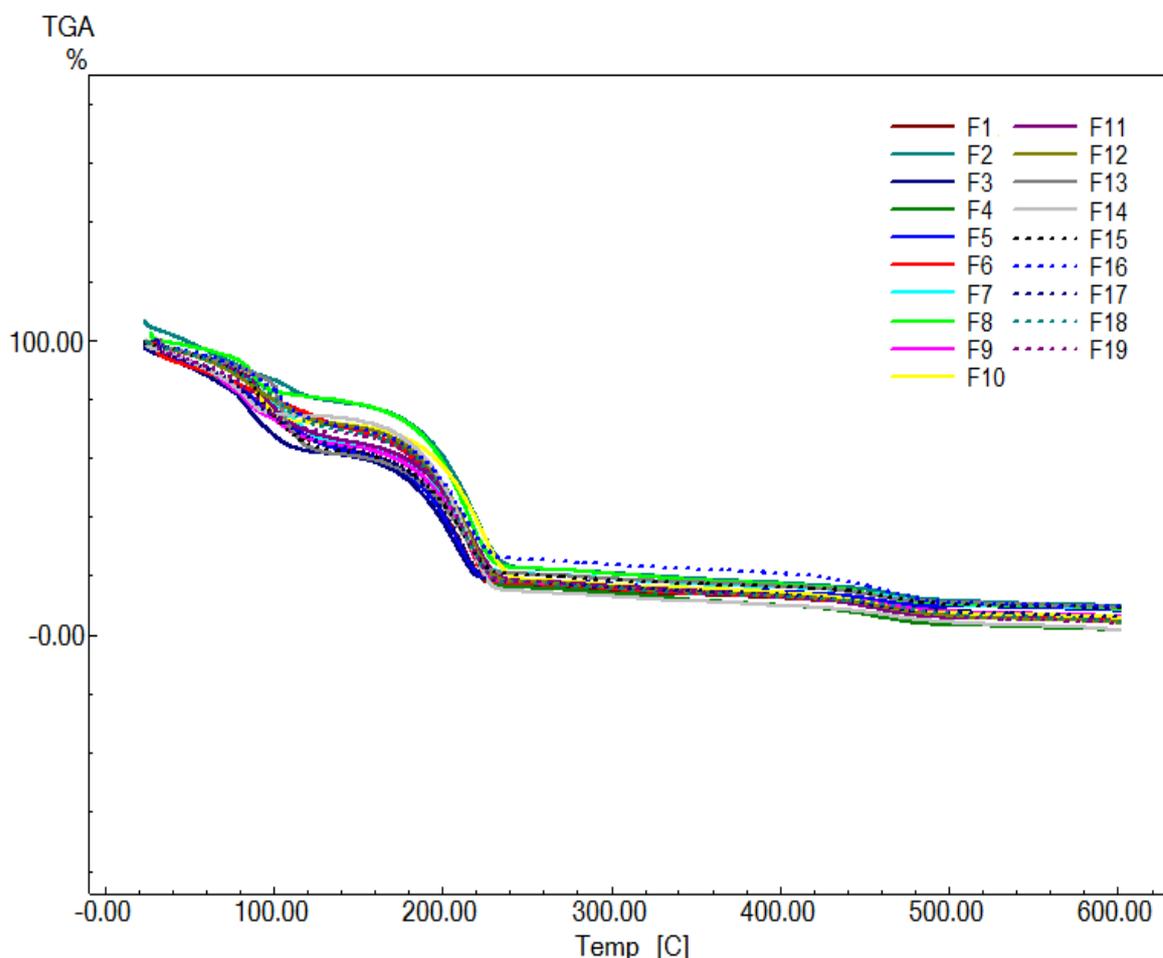
Utilizando-se as análises termogravimétricas das amostras, realizou-se a caracterização do perfil de estabilidade térmica do fluido de perfuração. Para uma melhor avaliação e visualização dos eventos que ocorrem nas curvas termogravimétricas (TG), foram plotadas curvas DTG (Análise Termogravimétrica Diferencial).

Nas curvas de TG, os eventos são observados através dos desníveis da curva em relação ao eixo das ordenadas, que correspondem às variações de massa sofridas pela amostra. Na termogravimetria derivada (DTG), são obtidas curvas que correspondem à derivada primeira da curva TG e nos quais os degraus são substituídos por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra.

Inicialmente os ensaios foram feitos até 1000 °C, mas se percebeu que não havia mais eventos significativos em temperaturas tão elevadas, apresentando-se apenas eventos menores relacionadas a degradação de compostos inorgânicos. Dessa forma, optou-se por restringir a avaliação da degradação térmica até a temperatura de 600°C. A Figura 49 apresenta o perfil de degradação da massa em função da temperatura dos 19 fluidos produzidos, sendo na Figura 50 apresentada as respectivas curvas DTG dos fluidos.

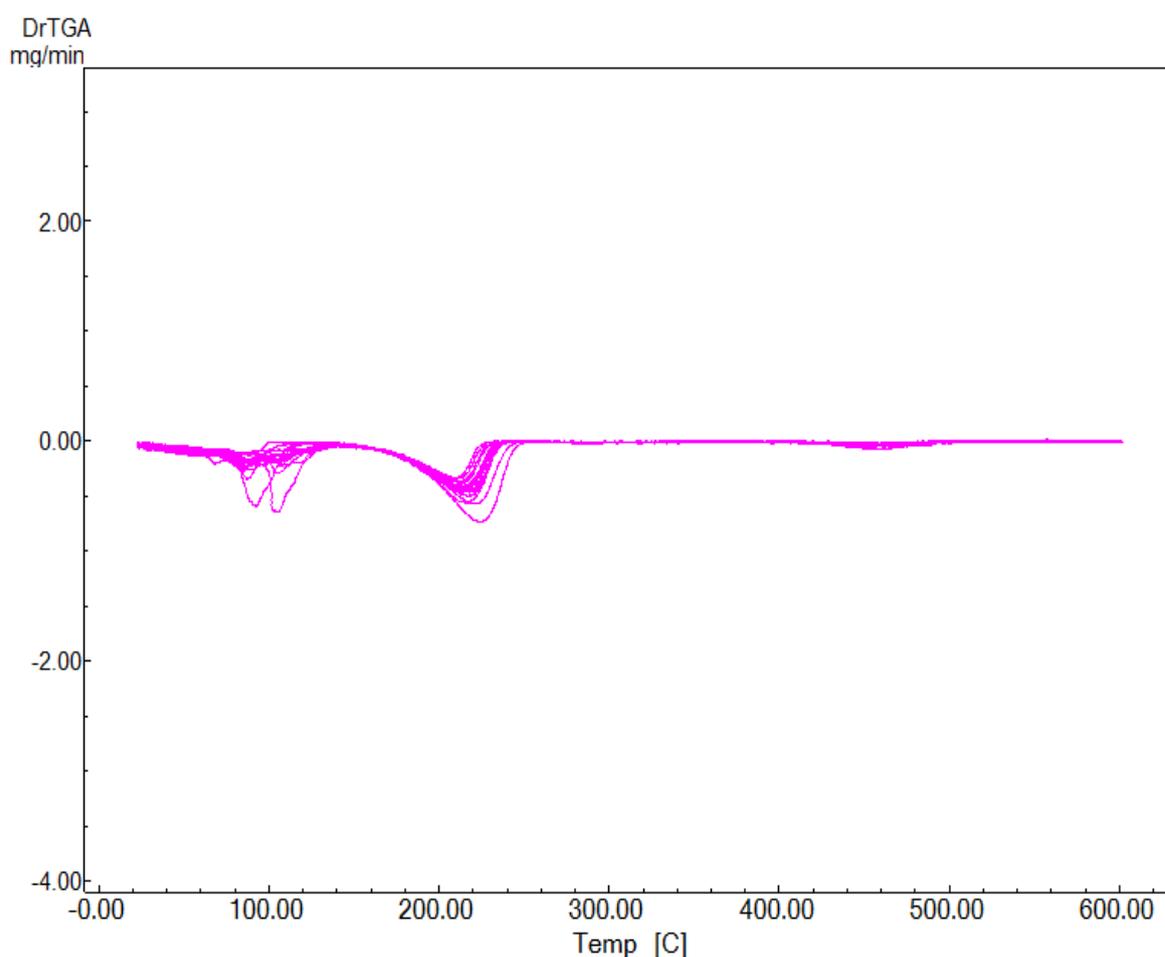
Os componentes do fluido foram analisados individualmente em etapa preliminar, de forma a verificar-se os eventos térmicos e perfil característico dos aditivos utilizados na formulação. Todos os fluidos de perfuração a base de biodiesel de algodão, como vistos nas curvas TG (Figura 49) apresentaram um perfil de degradação semelhante. Além disso, foi observado que os fluidos diante da exposição à altas temperaturas (600 °C), obtiveram uma conversão mássica de, aproximadamente, 100%.

Figura 49 – Curvas TG dos fluidos preparados com B<sub>algodão</sub>.



A degradação mássica dos fluidos de perfuração é caracterizada pela presença de três eventos e são mais bem visualizados através das curvas de DTG (Figura 50). Estes eventos estão relacionados à degradação dos componentes que constituem estes fluidos. A curva do fluido F10 apresentou desvio desproporcional ao padrão apresentado pelas demais curvas, indicando possível erro analítico, sendo, portanto, desprezada na análise gráfica dos resultados.

Figura 50 – Curvas DTG dos fluidos preparados com B<sub>algodão</sub>.



Para cada fluido de perfuração foi identificado e quantificado os eventos de perda mássica. De modo qualitativo, é possível perceber que houve maiores perdas de massa, para os dois primeiros eventos, que ocorrem em torno de duas faixas de temperatura: 75 a 120°C; 180 a 250 °C. O evento de menor efeito ocorreu na faixa de 420 a 480°C. Os eventos são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 - Percentual de perda mássica para cada evento térmico

Fluido	T (°C)	Perda de Massa		Fluido	T (°C)	Perda de Massa	
		(mg)	(%)			(mg)	(%)
	90 – 110,55	0,529	16,025		83,43 – 102,41	0,905	20,526
<b>F1</b>	189,16 – 222,87	1,433	43,411	<b>F11</b>	191,31 – 231,05	2,068	46,904
	439,02 – 476,21	0,142	4,302		444,68 – 476,82	0,249	5,648
	103,54 – 117,96	0,291	6,618		80,11 – 101,17	0,592	16,104
<b>F2</b>	204,48 – 235,28	2,415	54,924	<b>F12</b>	189,67 – 226,31	1,911	51,986
	447,86 – 485,52	0,194	4,412		452,74 – 479,86	0,197	5,359
	78,89 – 100,20	0,662	21,198		98,31 – 113,53	1,227	28,668
<b>F3</b>	183,52 – 278,80	1,291	41,338	<b>F13</b>	197,90 – 225,5	1,706	39,860
	453,09 – 477,55	0,118	3,778		438,91 – 476,42	0,203	4,743
	77,82 – 96,93	0,499	13,285		75,57 – 90,03	0,561	16,337
<b>F4</b>	194,09 – 228,89	1,899	50,559	<b>F14</b>	200,32 – 225,97	2,023	58,911
	447,62 – 475,43	0,180	4,792		446,66 – 480,89	0,157	4,572
	83,75 – 100,52	0,484	16,269		82,76 – 106,96	1,186	28,455
<b>F5</b>	186,28 – 220,79	1,255	42,185	<b>F15</b>	214,52 – 225,78	1,729	41,483
	443,96 – 468,91	0,108	3,630		451,15 – 481,36	0,195	4,679
	76,53 – 94,96	0,327	9,814		93,19 – 112,45	0,704	18,126
<b>F6</b>	189,92 – 224,84	1,706	51,200	<b>F16</b>	199,64 – 226,50	1,710	44,027
	442,98 – 473,90	0,142	4,262		447,37 – 480,88	0,305	7,853
	82,53 – 95,91	0,721	1,643		79,19 – 104,01	0,613	19,448
<b>F7</b>	188,77 – 223,41	1,643	42,345	<b>F17</b>	188,41 – 222,43	1,379	43,750
	446,52 – 482,47	0,175	4,510		435,07 – 471,49	0,175	5,552
	81,14 – 93,83	0,570	14,271		99,02 – 114,56	0,594	16,986
<b>F8</b>	191,10 – 226,29	2,215	55,458	<b>F18</b>	188,69 – 226,70	1,773	50,701
	438,69 – 471,27	0,199	4,982		453,56 – 495,42	0,188	5,376
	74,81 – 94,95	0,887	22,010		80,39 – 105,81	0,708	18,971
<b>F9</b>	199,58 – 227,61	1,833	45,484	<b>F19</b>	190,49 – 225,63	1,796	48,124
	446,59 – 477,36	0,170	4,218		440,01 – 476,74	0,223	5,975
	82,96 – 99,66	1,214	20,773				
<b>F10</b>	196,08 – 233,50	3,054	52,259	-	-	-	-
	440,40 – 473,43	0,334	5,715				

O primeiro evento, ocorrido entre 75 e 120 °C, está atribuído a evaporação da salmoura, que por se tratar de água associada a cloreto de sódio, tem sua temperatura de ebulição maior que a da água pura. O evento entre 180 a 250 °C pode ser atribuído a decomposição dos componentes do fluido tais como biodiesel,

reductor de filtrado, parte do emulsificante e argila organofílica. Vale ressaltar que esta identificação é possível de ser realizada devido a análise térmica prévia dos componentes individuais presentes no fluido, onde se identificou a faixa de temperatura de degradação térmica de cada aditivo químico utilizado na formulação.

No último evento, com temperaturas acima de 400°C, a degradação é consideravelmente menor quando comparada aos outros dois eventos, sendo associado a degradação do restante de emulsificante e da cal hidratada.

O gradiente geotérmico representa a taxa de aumento da temperatura das formações rochosas que constituem a crosta terrestre na medida em que se aumenta a profundidade a partir da superfície. No cenário *onshore* brasileiro, que inclui as bacias sedimentares dos estados da Bahia, Sergipe e Alagoas, uma boa estimativa o gradiente geotérmico é de  $27,9 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C.m}^{-1}$  (CAVALCANTE *et al.*, 2004). Considerando uma temperatura ambiente de 25°C na superfície da crosta, um poço terrestre típico de 1000m de profundidade atingiria uma temperatura no fundo do poço de até 53°C.

No cenário *offshore* brasileiro, um valor médio encontrado para o gradiente geotérmico da plataforma continental sudeste, que inclui a bacia de Campos e o nordeste da bacia de Santos, é de  $30,83 \times 10^{-3} \text{ }^\circ\text{C.m}^{-1}$  (CARDOSO, 2007). Considerando que a temperatura do assoalho marinho é de aproximadamente 4°C, um poço típico de 6000m (com 2000m de lâmina d'água), atingiria uma temperatura de fundo de poço em torno de 127°C.

Os fluidos produzidos obtiveram maior perda percentual mássica para temperaturas acima dos 180°C, sendo assim os mesmos não iriam sofrer degradação precoce durante as operações de perfuração de poços, tanto *onshore* quanto *offshore*. Portanto, pode-se classificar os fluidos preparados como estáveis termicamente, usando a temperatura de fundo de poço como parâmetro.

#### 5.1.6 ESTABILIDADE OXIDATIVA

De forma a se avaliar o tempo de oxidação dos fluidos de perfuração preparados, realizou-se as análises no Rancimat. As Figuras 51 e 52 mostram as curvas de tempo de oxidação dos fluidos. A curva do fluido F7 apresentou desvio desproporcional ao padrão apresentado pelas demais curvas, indicando possível erro analítico, sendo, portanto, desprezada na análise gráfica dos resultados.

Figura 51 – Estabilidade oxidativa dos fluidos a base de B<sub>algodão</sub> (F1 a F10)

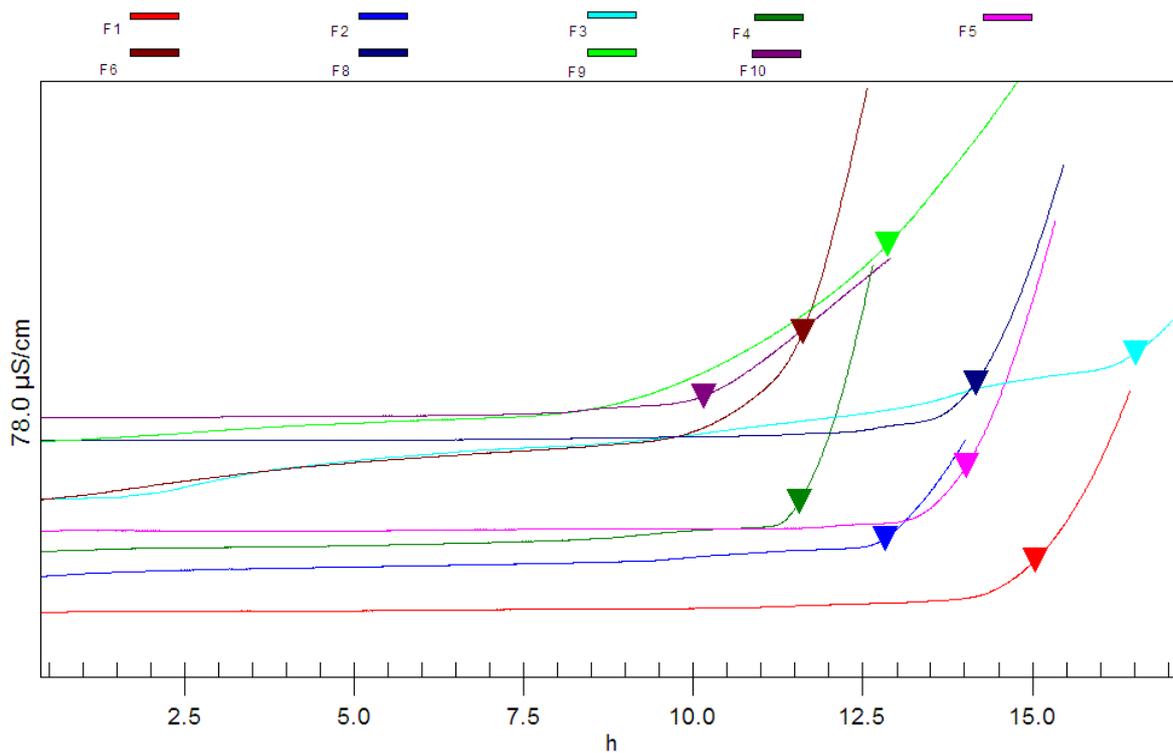
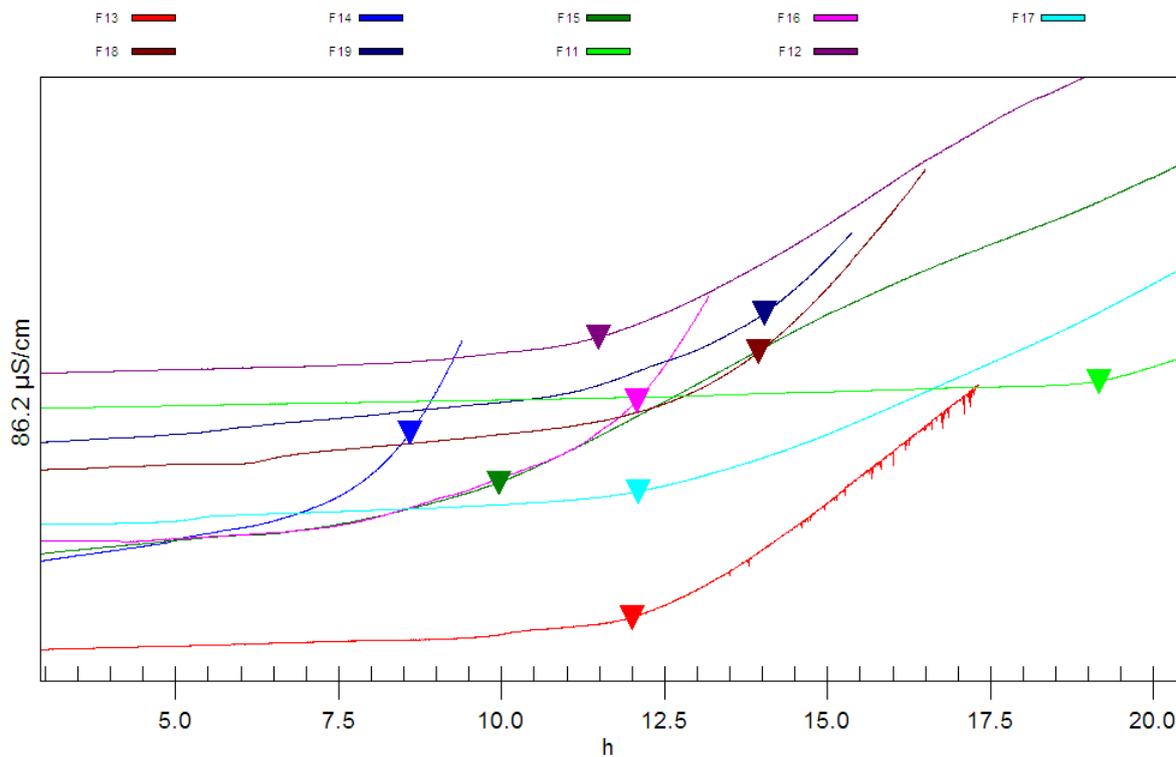


Figura 52 – Estabilidade oxidativa dos fluidos a base de B<sub>algodão</sub> (F11 a F19)



A partir das análises no Rancimat, obteve-se o período de indução das amostras, que pode ser utilizado como parâmetro comparativo para controle de

qualidade de matérias-primas e de processo, de forma a avaliar a estabilidade de diferentes tipos de óleos e aditivos. Analisando-se os resultados, constatou-se que o principal fator para a diminuição do período de indução é o aumento da concentração de saponificante ( $\text{Ca(OH)}_2$ ). A oxidação consiste em uma série complexa de reações químicas caracterizadas por uma diminuição no índice de insaturação total do biodiesel, devido a eliminação de hidrogênio adjacente de uma dupla ligação e a formação de radicais livres (NAZ *et al.*, 2004). Provavelmente, o cátion  $\text{Ca}^{+2}$  acelerou a formação de radicais livres e conseqüentemente, a reação de oxidação. Observou-se ainda que o aumento da concentração de emulsificante acarreta uma elevação do período de indução. Isso pode ser associado ao aumento da viscosidade do fluido, que pode dificultar a degradação da amostra, aumentando assim o período de indução. Além disso, com a diminuição da razão O/A, ou seja, com o aumento da concentração de água, ocorre aceleração da oxidação da amostra, visto que a água é uma substância oxidante, que pode ocasionar oxidação hidrolítica do biodiesel presente no fluido de perfuração.

O objetivo principal dessa análise foi avaliar se o fluido produzido a partir do biodiesel seria resistente à oxidação, pois o tempo de oxidação do biodiesel poderia ser alterado quando este se encontra em emulsão com os outros componentes do fluido. 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 resolução ANP nº 45/2004 para biodiesel. O fluido composto de biodiesel emulsionado com os demais aditivos utilizados apresentou uma melhoria significativa no tempo de oxidação em comparação ao biodiesel puro. A maior parte dos fluidos oxidou por volta de 12h. 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.

## 5.2 FLUIDO DE PERFURAÇÃO A BASE DO BIODIESEL DE MISTURA DE BIOMASSA

Nesta seção, serão apresentados os resultados obtidos utilizando-se como base orgânica para a preparação dos fluidos o biodiesel constituído de uma mistura de biomassa nas seguintes proporções: óleo de soja (30%), óleo de algodão (30%) e sebo de gordura animal (40%). Na Tabela 14 é apresentada a matriz de planejamento fatorial utilizada bem como os resultados de viscosidade plástica ( $\mu_p$ ), limite de escoamento ( $\tau_0$ ), força gel inicial ( $G_i$ ), força gel final ( $G_f$ ) e estabilidade elétrica (EE) obtidos com os fluidos preparados.

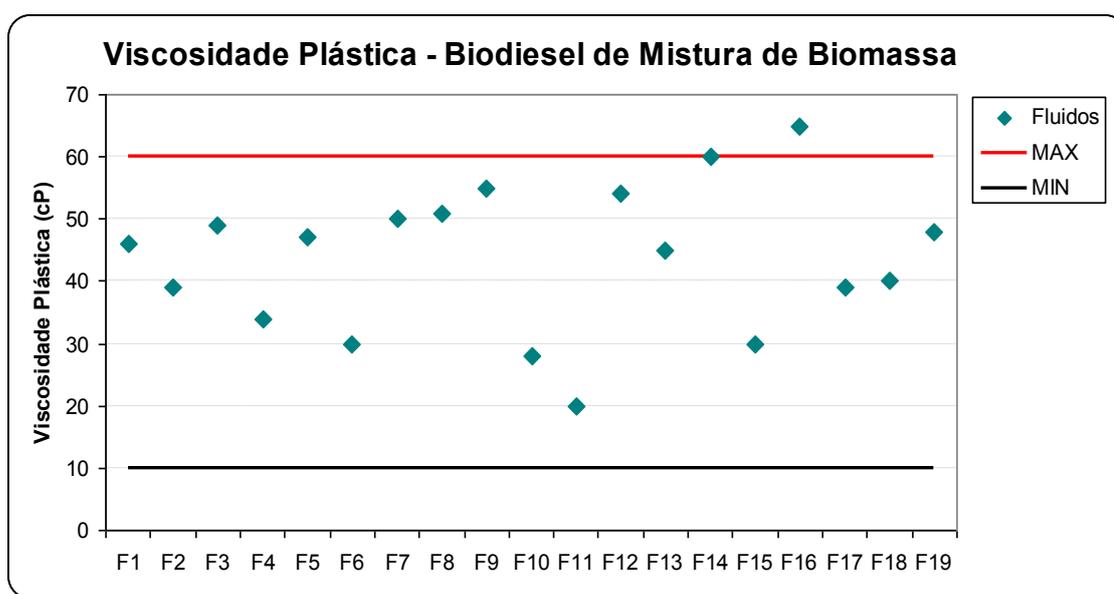
Tabela 14 – Propriedades reológicas, tixotrópicas e estabilidade elétrica dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$

Fluidos	OA	EMU	SAL	SAP	$\mu_p$		$\tau_0$		$G_i$		$G_f$		EE	
					cP	Pa.s	lbf/100ft <sup>2</sup>	Pa	lbf/100ft <sup>2</sup>	Pa	lbf/100ft <sup>2</sup>	Pa	V	
F1	-	-	-	-	46	0,046	123	59	16	8	18	9	178	
F2	+	-	-	-	39	0,039	7	3	8	4	11	5	354	
F3	-	+	-	-	49	0,049	112	54	12	6	17	8	276	
F4	+	+	-	-	34	0,034	5	2	8	4	12	6	247	
F5	-	-	+	-	47	0,047	128	61	23	11	25	12	177	
F6	+	-	+	-	30	0,030	51	24	9	4	11	5	201	
F7	-	+	+	-	50	0,050	200	96	54	26	60	29	185	
F8	+	+	+	-	51	0,051	0	0	12	6	16	8	243	
F9	-	-	-	+	55	0,055	130	62	37	18	37	18	156	
F10	+	-	-	+	28	0,028	86	41	9	4	12	6	357	
F11	-	+	-	+	20	0,020	260	124	41	20	49	23	242	
F12	+	+	-	+	54	0,054	2	1	9	4	11	5	450	
F13	-	-	+	+	45	0,045	210	101	49	23	49	23	233	
F14	+	-	+	+	60	0,060	35	17	9	4	11	5	427	
F15	-	+	+	+	30	0,030	240	115	61	29	70	34	320	
F16	+	+	+	+	65	0,065	26	12	8	4	18	9	440	
F17	0	0	0	0	39	0,039	77	37	18	9	21	10	191	
F18	0	0	0	0	40	0,040	87	42	9	4	11	5	239	
F19	0	0	0	0	48	0,480	63	30	9	4	11	5	177	

### 5.2.1 VISCOSIDADE PLÁSTICA

Os valores encontrados de todos os fluidos produzidos utilizando-se biodiesel de mistura de biomassa, bem como os limites desejáveis segundo estudos anteriores de MUELLER *et al.* (1999), QUDAIHY *et al.* (2005), ABDUL HABIB *et al.* (2014) e LI *et al.* (2016) são apresentados na Figura 53.

Figura 53 – Viscosidade plástica dos fluidos produzidos com B<sub>biomassa</sub>



Para as amostras preparadas com biodiesel de mistura de biomassa, a viscosidade plástica apresentou valor mínimo de 20 cP (0,020 Pa.s), chegando ao máximo de 65 cP (0,065 Pa.s). Assim sendo, excetuando-se o fluido F16, todos os demais fluidos avaliados apresentaram a viscosidade plástica dentro do intervalo desejável para um fluido de emulsão inversa a base de éster, cuja faixa varia de 10 a 60 cP (MUELLER *et al.*, 1999; QUDAIHY *et al.*, 2005; ABDUL HABIB *et al.*, 2014, LI *et al.*, 2016). Na composição do fluido F16, todas as variáveis estudadas (OA, EMU, SAL e SAP) estão codificadas no máximo. A combinação de altos valores de emulsificante, saponificante e cloreto de sódio acarretaram elevada viscosidade plástica.

A Tabela 15 apresenta os valores da análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta viscosidade plástica ( $\mu_p$ ), onde também é apresentado o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

O valor do coeficiente de determinação encontrado ( $R^2 = 0,89964$ ) mostra um bom ajuste do modelo. Esse fato também pode ser evidenciado a partir da Figura 54, onde se observa que os valores apresentam boa correlação com os valores previstos pelo modelo.

Tabela 15 – Análise de variância (ANOVA) para a viscosidade plástica dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
(1)OA	6,250	1	6,2500	0,25685	0,662644
(2)EMU	9,000	1	9,0000	0,36986	0,604944
(3)SAL	240,250	1	240,2500	9,87329	0,088104
(4)SAP	25,000	1	25,0000	1,02740	0,417448
1 x 2	625,000	1	625,0000	25,68493	0,036798
1 x 3	210,250	1	210,2500	8,64041	0,098869
1 x 4	676,000	1	676,0000	27,78082	0,034162
2 x 3	16,000	1	16,0000	0,65753	0,502584
2 x 4	156,250	1	156,2500	6,42123	0,126785
3 x 4	36,000	1	36,0000	1,47945	0,347929
1 x 2 x 3	36,000	1	36,0000	1,47945	0,347929
1 x 2 x 4	240,250	1	240,2500	9,87329	0,088104
1 x 3 x 4	49,000	1	49,0000	2,01370	0,291688
2 x 3 x 4	20,250	1	20,2500	0,83219	0,457936
Falta de Ajuste	212,991	2	106,4956	4,37653	0,185993
Erro Puro	48,667	2	24,3333	<b>R<sup>2</sup></b>	
Total	2607,158	18	-	<b>0,89964</b>	

A partir do diagrama de Pareto apresentado na Figura 55, podem-se obter as melhores interações entre os fatores e quais destes são mais significativos a um nível de 95% de confiança.

Figura 54 – Valores previstos *versus* observados para a viscosidade plástica dos fluidos preparados com B<sub>biomassa</sub>

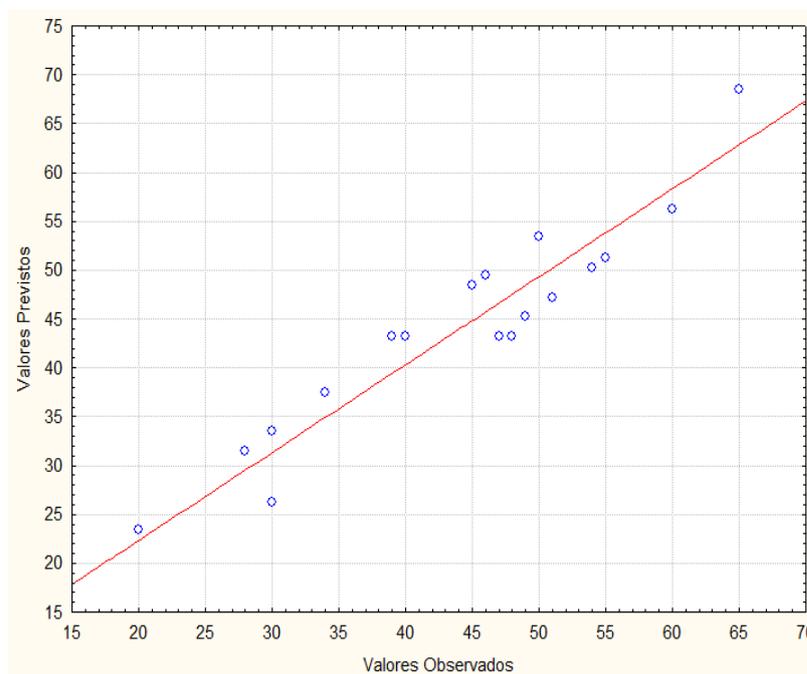
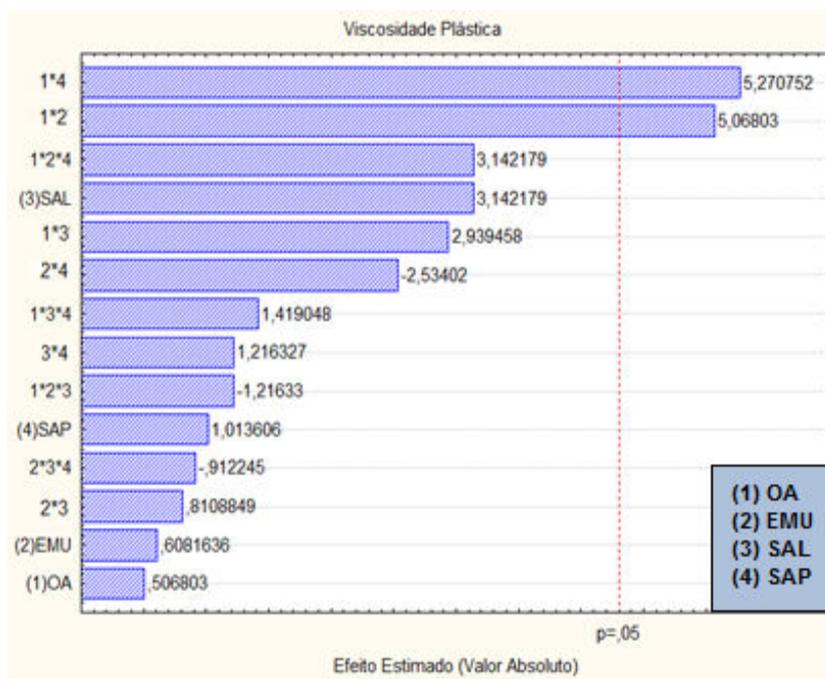


Figura 55 – Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento da viscosidade plástica dos fluidos preparados com B<sub>biomassa</sub>

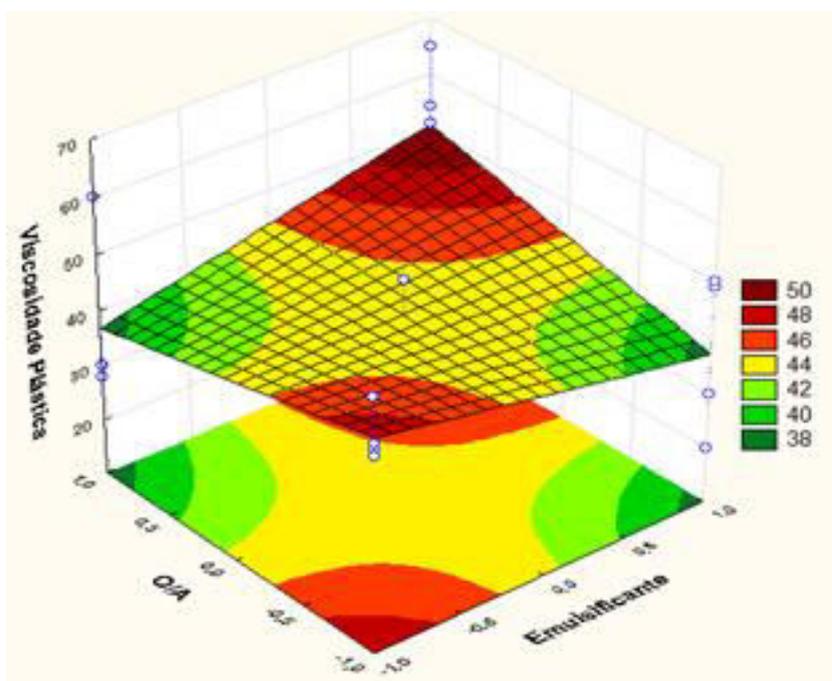


A partir de uma regressão linear, encontra-se a Equação 22, onde se calcula o valor de  $\mu_p$  a partir das variáveis independentes codificadas:

$$\mu_p = 43,2105 + 6,2500(OA)(EMU) + 6,5000(OA)(SAP) \quad (22)$$

As Figuras 56 e 57 ilustram as superfícies de respostas construídas de forma a avaliar o efeito das mudanças das variáveis OA, EMU e SAP sobre a viscosidade plástica.

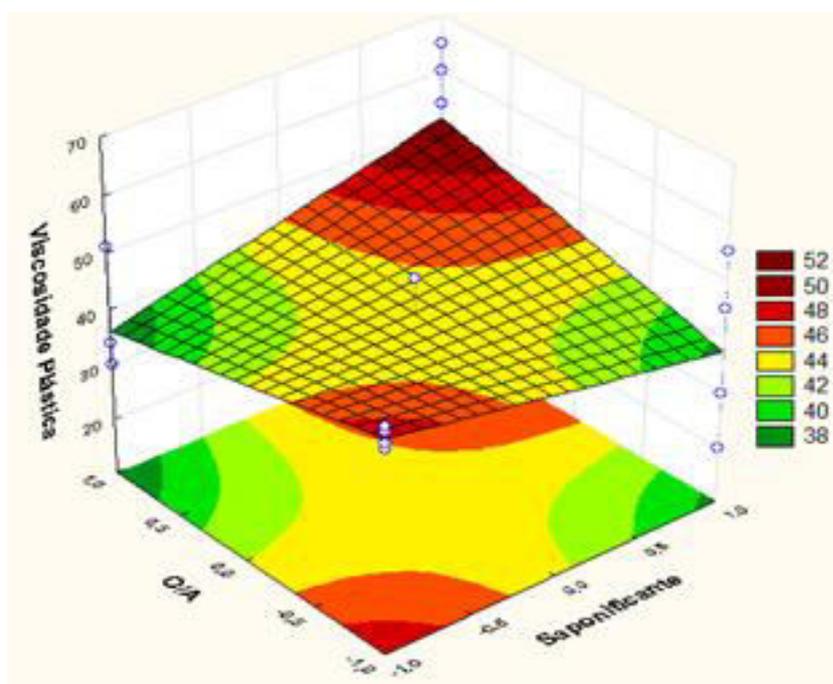
Figura 56 – Superfície de resposta para a viscosidade plástica em função da razão óleo-água e emulsificante dos fluidos preparados com B<sub>biomassa</sub>



A viscosidade plástica é resultante da interação dos sólidos presentes no fluido. Desta forma, esta propriedade reológica é uma medida da fricção resultante do choque das partículas entre si. As forças repulsivas e atrativas entre as partículas e a quantidade de água associada a essas partículas produz uma estrutura randômica e uma resistência ao fluxo. Portanto, a viscosidade plástica é dependente do grau de ionização e hidratação, bem como da fricção entre as partículas.

Nos fluidos de perfuração desenvolvidos com o biodiesel B<sub>biomassa</sub>, de forma similar aos fluidos a base de biodiesel de algodão, verificou-se que o aumento da concentração de emulsificante e da quantidade de água promove o aumento da viscosidade plástica do sistema. Os efeitos desses parâmetros sobre a viscosidade plástica já foram amplamente discutidos na sessão 5.1.1 deste trabalho.

Figura 57 – Superfície de resposta para a viscosidade plástica em função da razão óleo-água e saponificante dos fluidos preparados com B<sub>biomassa</sub>

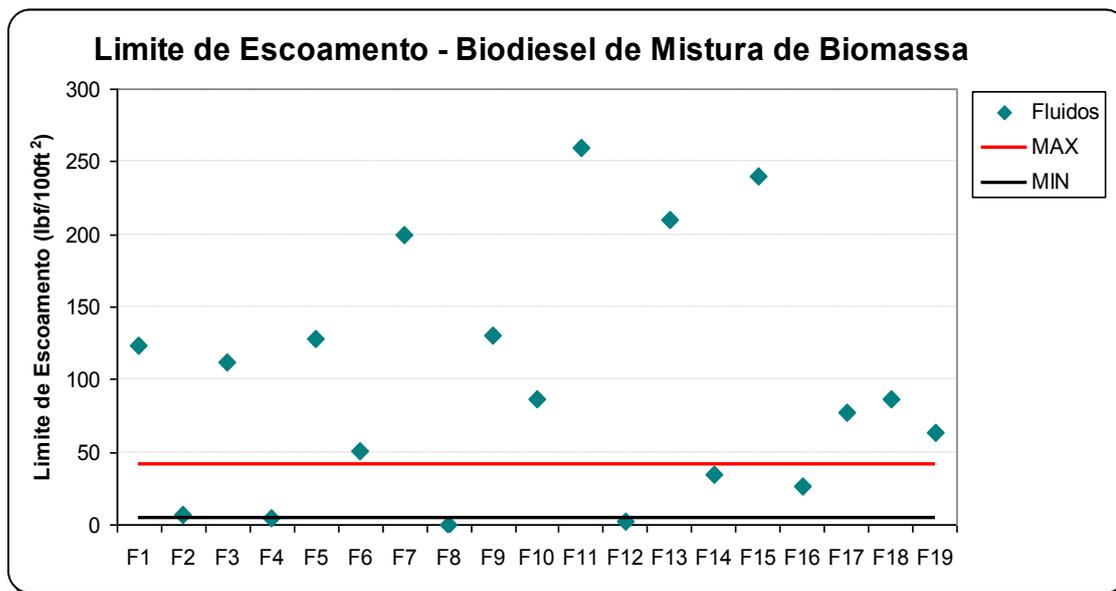


De forma distinta, nos fluidos produzidos com essa base orgânica, a concentração de saponificante apresentou efeito significativo na avaliação da viscosidade plástica. Tal efeito pode ser explicado a partir da reação de saponificação entre os ácidos graxos presentes no emulsificante e a cal hidratada, que formam um sabão cálcico, que ajuda a estabilizar a emulsão, evitando a coalescência das gotículas, aumentando assim a concentração de partículas dispersas, o que ocasiona o aumento da viscosidade plástica, devido ao aumento do atrito entre as gotas emulsionadas.

### 5.2.2 LIMITE DE ESCOAMENTO

Os valores encontrados para o limite de escoamento de todos os fluidos produzidos utilizando-se biodiesel de mistura de biomassa são apresentados na Figura 58.

Também foram plotados nesse gráfico os limites inferior e superior desejáveis para o limite de escoamento de um fluido de emulsão inversa a base de éster, conforme estudos anteriores de MUELLER *et al.* (1999), QUDAIHY *et al.* (2005), ABDUL HABIB *et al.* (2014) e LI *et al.* (2016).

Figura 58 – Limite de escoamento dos fluidos produzidos com  $B_{\text{biomassa}}$ 

Para as amostras preparadas com biodiesel de mistura de biomassa, o limite de escoamento apresentou valor mínimo de 0 lbf/100ft<sup>2</sup> (0 Pa), chegando ao máximo de 260 lbf/100ft<sup>2</sup> (124 Pa). Das dezessete diferentes formulações avaliadas, apenas quatro amostras apresentaram o limite de escoamento dentro do intervalo desejável para um fluido de emulsão inversa a base de éster, cuja faixa varia de 5 a 42 lbf/100ft<sup>2</sup> segundo estudos anteriores de MUELLER *et al.* (1999), QUDAIHY *et al.* (2005), ABDUL HABIB *et al.* (2014) e LI *et al.* (2016). A característica em comum que esses fluidos apresentaram em sua formulação, de forma semelhante aos fluidos preparados com biodiesel de algodão apresentados na seção 5.1.2 deste trabalho, foi a razão óleo-água codificada no nível superior do experimento (70/30), sendo esta característica decisiva para obtenção de valores de limite de escoamento dentro de faixa de trabalho definida para a poços utilizando fluidos à base de éster.

Observou-se também que todos os fluidos preparados com razão óleo-água 60/40 apresentaram limite de escoamento superior a 110 lbf/100ft<sup>2</sup>, chegando a valores extremamente altos, quando houve a combinação de baixa razão óleo-água com elevada concentração de emulsificante. Valores excessivamente altos de limite de escoamento podem acarretar diversos problemas durante a perfuração, tais como pistoneio elevado, perda de circulação, dificuldade na separação do gás do fluido na superfície, problema na transmissão de pressão através do fluido de perfuração, dificuldade de avanço da perfuração, dificuldade de condicionar o fluido para a operação de cimentação, entre outros. Portanto, para fluidos utilizando o biodiesel

$B_{\text{biomassa}}$  como base orgânica, dentro da faixa de experimental avaliada, é aconselhável trabalhar com a razão óleo-água no nível codificado superior (70/30) e concentração de emulsificante no nível inferior (5 lb/bbl = 14,3 kg/m<sup>3</sup>) a fim de evitar problemas relacionados a parâmetros reológicos excessivamente elevados.

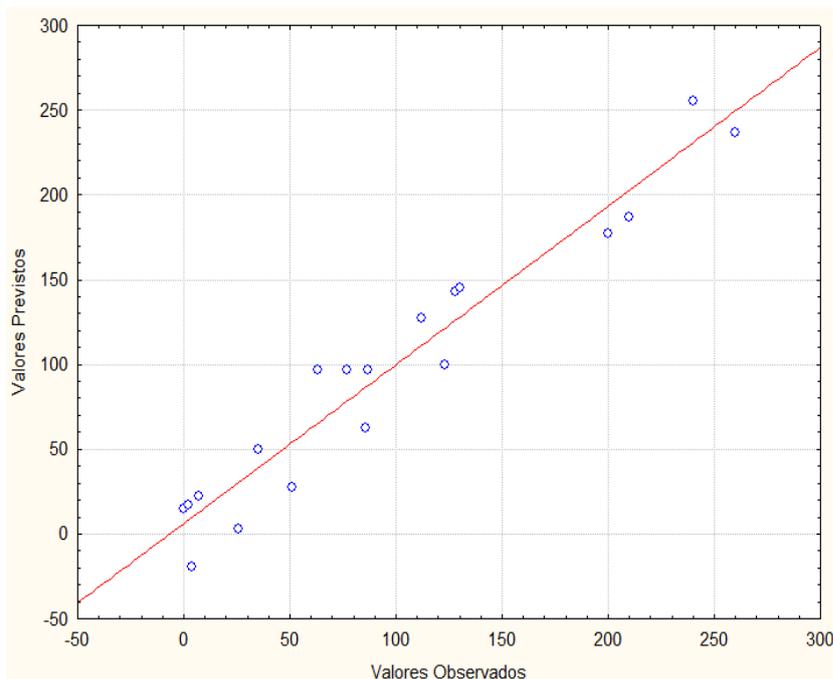
A Tabela 16 apresenta os valores da análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta limite de escoamento, onde também é apresentado o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

Tabela 16 – Análise de variância (ANOVA) para o limite de escoamento dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	p
(1)OA	88804,0	1	88804,00	611,0367	0,001633
(2)EMU	342,2	1	342,25	2,3549	0,264643
(3)SAL	1722,3	1	1722,25	11,8503	0,075014
(4)SAP	8281,0	1	8281,00	56,9794	0,017101
1 x 2	8464,0	1	8464,00	58,2385	0,016741
1 x 3	1225,0	1	1225,00	8,4289	0,100987
1 x 4	2256,3	1	2256,25	15,5247	0,058791
2 x 3	6,3	1	6,25	0,0430	0,854915
2 x 4	225,0	1	225,00	1,5482	0,339448
3 x 4	625,0	1	625,00	4,3005	0,173826
1 x 2 x 3	121,0	1	121,00	0,8326	0,457850
1 x 2 x 4	1190,3	1	1190,25	8,1898	0,103493
1 x 3 x 4	72,3	1	72,25	0,4971	0,553814
2 x 3 x 4	225,0	1	225,00	1,5482	0,339448
Falta de Ajuste	7457,6	2	3728,81	25,6570	0,037514
Erro Puro	290,7	2	145,33	$R^2$	
Total	121307,8	18	-	0,93613	

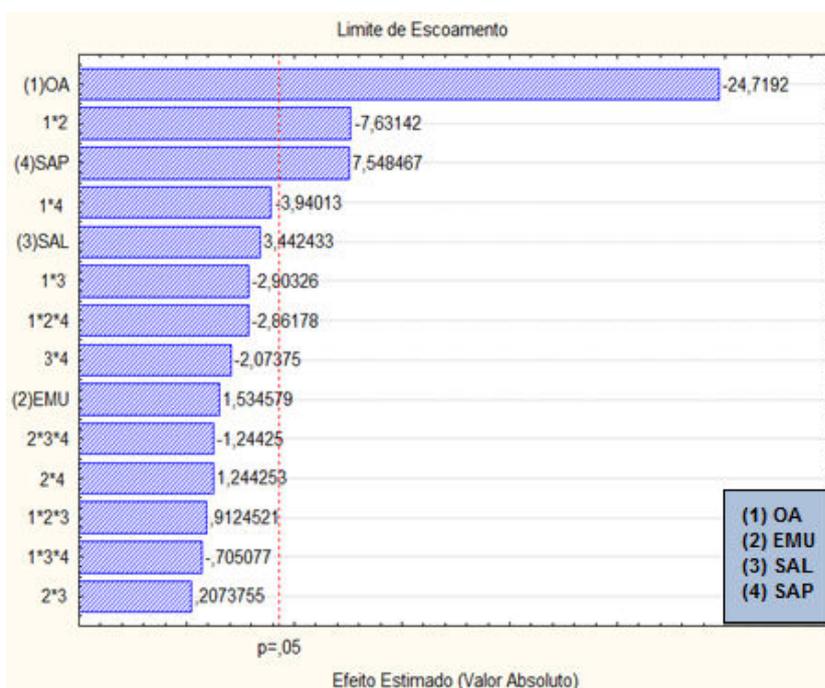
O valor do coeficiente de determinação encontrado ( $R^2 = 0,93613$ ) mostra um bom ajuste do modelo, como também pode ser observado na Figura 59, a boa correlação entre os valores previstos pelo modelo e os observados no experimento.

Figura 59 – Valores previstos *versus* observados para o limite de escoamento dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$



Conforme mostrado na pelo diagrama de Pareto (Figura 60), a razão óleo-água, a concentração de saponificante e emulsificante apresentaram efeitos significativos (95% de confiança) sobre a tensão limite de escoamento.

Figura 60 – Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento do limite de escoamento dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$

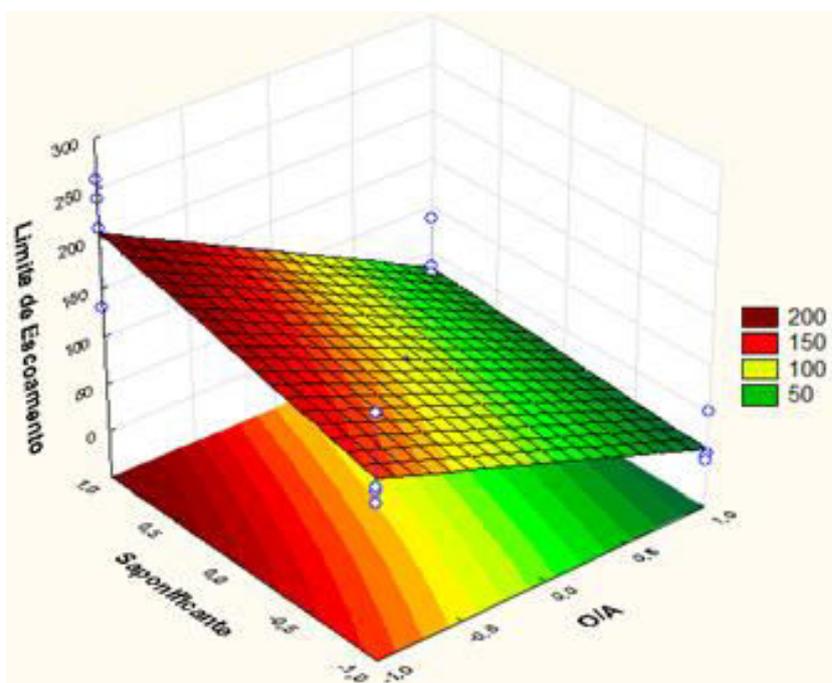


Realizou-se uma regressão linear multivariada, de forma a se encontrar uma equação para calcular o valor de  $\tau_0$  a partir das variáveis independentes codificadas. Considerando apenas os p-valores significativos, aqueles abaixo de 5%, a Equação (23) em variáveis codificadas foi encontrada:

$$\tau_0 = 96,8946 - 74,5000(OA) + 22,7500(SAP) - 23,0000(OA)(EMU) \quad (23)$$

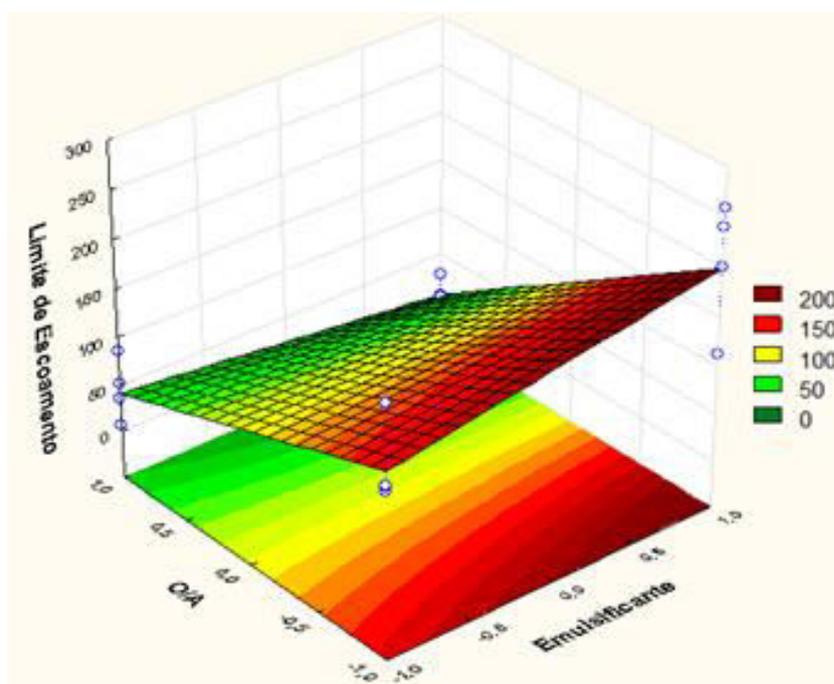
Após a seleção dos fatores significativos, construíram-se as superfícies de resposta para a tensão limite de escoamento (Figuras 61 e 62). Em cada gráfico se realiza a avaliação de duas variáveis na faixa de estudo, sendo as demais fixadas no valor central.

Figura 61 – Superfície de resposta para o limite de escoamento em função do saponificante e razão óleo-água dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$



Nos fluidos de perfuração desenvolvidos com o biodiesel  $B_{\text{biomassa}}$ , de forma similar aos fluidos a base de biodiesel de algodão, verificou-se que o aumento da concentração de saponificante e da quantidade de água promove o aumento da viscosidade plástica do sistema. Os efeitos desses parâmetros (água e emulsificante) sobre o limite de escoamento já foram amplamente discutidos na sessão 5.1.2 deste trabalho.

Figura 62 – Superfície de resposta para o limite de escoamento em função da razão óleo-água e emulsificante dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$



Como se pode observar na Figura 62, os fluidos produzidos com essa base orgânica, a concentração de emulsificante apresenta efeito significativo na avaliação do limite de escoamento, ou seja, o aumento da concentração de emulsificante gera elevação no limite de escoamento do fluido.

A ação de um emulsificante para fluidos sintéticos depende da base orgânica escolhida, da alcalinidade e salinidade da fase aquosa e da temperatura do sistema. Os valores ótimos destas propriedades só podem ser avaliados através de testes pilotos aplicados a cada sistema de fluido (MI SWACO, 2008).

Considerando a teoria molecular coloidal, os parâmetros reológicos do fluido Binghamiano possuem a seguinte interpretação: o atrito entre as partículas dispersas e entre as próprias moléculas do líquido dispersante é o responsável por um dos componentes de resistência ao escoamento – a viscosidade plástica. Enquanto isso, as forças de interação entre as partículas dispersas são consideradas a causa da existência do outro parâmetro viscoso – o limite de escoamento, também denominada de componente eletroviscosa.

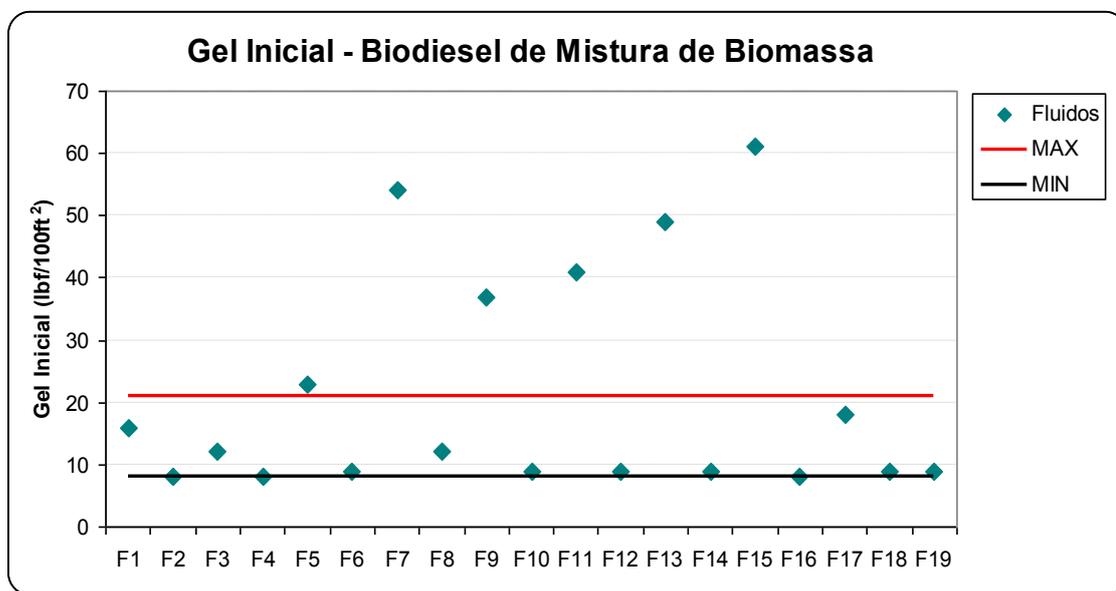
É conhecido ainda que se a concentração de partículas dispersas aumenta, então, a viscosidade plástica também aumenta. Enquanto isso, o limite de escoamento aumenta quando as forças interpartículas aumentam, isto é, quando

aumenta o potencial iônico do meio, causando um conseqüente aumento das forças eletrostáticas de interação entre as partículas dispersa (MACHADO, 2002). Nesse sentido, ao se aumentar a concentração de emulsificante, aumenta-se tanto a viscosidade plástica quanto o limite de escoamento, efeito esse observado nos fluidos preparados com o biodiesel  $B_{\text{biomassa}}$ .

### 5.2.3 ANÁLISE DA GELIFICAÇÃO

Os valores encontrados para o gel inicial e final de todos os fluidos produzidos utilizando-se biodiesel de mistura de biomassa são apresentados na Figura 63 e 64, respectivamente. Também foram plotados nesse gráfico os limites inferior e superior desejáveis para estes parâmetros para um fluido de emulsão inversa a base de éster, conforme estudos anteriores de MUELLER *et al.* (1999) QUDAIHY *et al.* (2005), ABDUL HABIB *et al.* (2014) e LI *et al.* (2016).

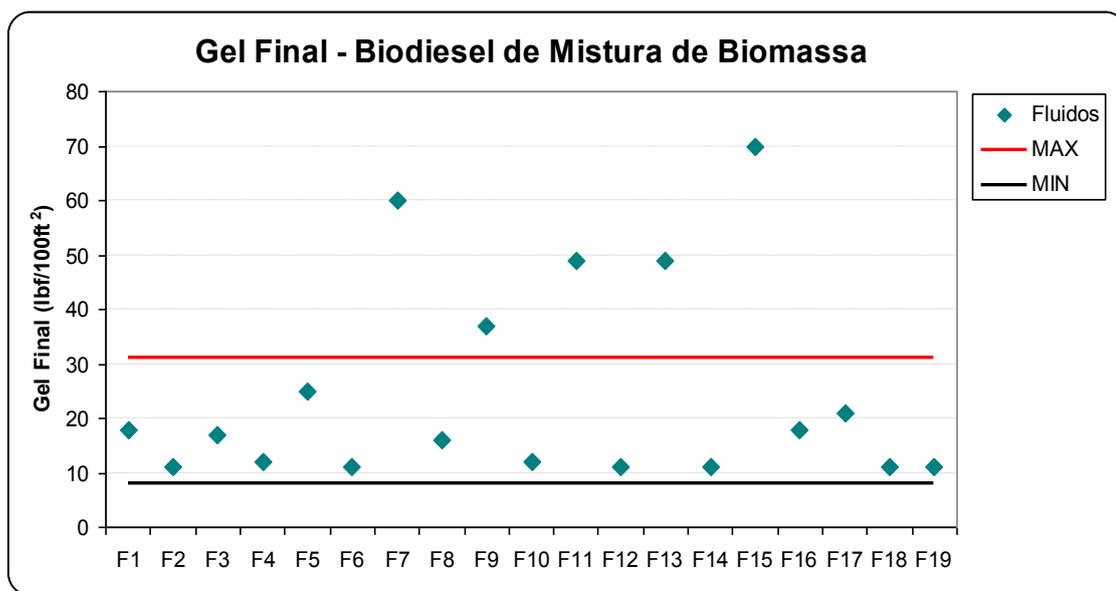
Figura 63 – Gel inicial dos fluidos produzidos com  $B_{\text{biomassa}}$



Para as amostras preparadas com biodiesel de mistura de biomassa, a força gel inicial apresentou valor mínimo de 8 lbf/100ft<sup>2</sup> (4 Pa), chegando ao máximo de 61 lbf/100ft<sup>2</sup> (29 Pa). Das dezessete diferentes formulações testadas, apenas seis apresentaram a força gel inicial fora do intervalo desejável para um fluido de emulsão inversa a base de éster, cuja faixa varia de 8 a 21 lbf/100ft<sup>2</sup> (MUELLER *et*

*al.*, 1999; QUDAIHY *et al.*, 2005; ABDUL HABIB *et al.*, 2014, LI *et al.*, 2016). Esses fluidos (F5, F7, F9, F11, F13 e F15) tinham como característica em comum a razão óleo-água codificada no nível inferior do experimento (60/40). A elevada quantidade de água no sistema tornou a força gel inicial excessivamente alta.

Figura 64 – Gel final dos fluidos produzidos com  $B_{\text{biomassa}}$



Conforme Figura 64, a força gel final apresentou valor mínimo de 11 lbf/100ft<sup>2</sup> (5 Pa), chegando ao máximo de 70 lbf/100ft<sup>2</sup> (34 Pa). A força gel final seguiu a tendência da força gel inicial, onde cinco fluidos (F7, F9, F11, F13 e F15) apresentaram valores fora do intervalo desejável para um fluido de emulsão inversa a base de éster, cuja faixa varia de 8 a 31 lbf/100ft<sup>2</sup> (MUELLER *et al.*, 1999; QUDAIHY *et al.*, 2005; ABDUL HABIB *et al.*, 2014, LI *et al.*, 2016). Novamente, a razão óleo água de 60/40, ou seja, uma maior quantidade de água no fluido promoveu modificação na estrutura da emulsão, formando um gel mais forte durante o período de estática.

As Tabelas 17 e 18 apresentam os valores da análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta força gel inicial ( $G_i$ ) e força gel final ( $G_f$ ), respectivamente.

Tabela 17 – Análise de variância (ANOVA) para a força gel inicial dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
(1)OA	3052,562	1	3052,562	113,0579	0,008729
(2)EMU	126,562	1	126,562	4,6875	0,162782
(3)SAL	451,562	1	451,562	16,7245	0,054914
(4)SAP	410,062	1	410,062	15,1875	0,059981
1 x 2	105,062	1	105,062	3,8912	0,187282
1 x 3	370,562	1	370,562	13,7245	0,065757
1 x 4	451,562	1	451,562	16,7245	0,054914
2 x 3	126,562	1	126,562	4,6875	0,162782
2 x 4	14,062	1	14,062	0,5208	0,545455
3 x 4	33,063	1	33,063	1,2245	0,383757
1 x 2 x 3	105,062	1	105,062	3,8912	0,187282
1 x 2 x 4	3,062	1	3,062	0,1134	0,768334
1 x 3 x 4	7,562	1	7,562	0,2801	0,649511
2 x 3 x 4	60,062	1	60,062	2,2245	0,274345
Falta de Ajuste	328,414	2	164,207	6,0817	0,141208
Erro Puro	54,000	2	27,000	<b>R<sup>2</sup></b>	
Total	5699,789	18		<b>0,93291</b>	

Tabela 18 – Análise de variância (ANOVA) para a força gel final dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$

Fator	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	P
(1)OA	3108,063	1	3108,063	93,24188	0,010555
(2)EMU	390,063	1	390,063	11,70188	0,075860
(3)SAL	540,562	1	540,562	16,21687	0,056490
(4)SAP	473,063	1	473,063	14,19188	0,063794
1 x 2	189,063	1	189,063	5,67188	0,140170
1 x 3	333,062	1	333,062	9,99187	0,087191
1 x 4	430,563	1	430,563	12,91687	0,069450
2 x 3	203,062	1	203,062	6,09187	0,132337
2 x 4	0,062	1	0,062	0,00187	0,969396
3 x 4	14,063	1	14,063	0,42188	0,582635
1 x 2 x 3	68,063	1	68,063	2,04188	0,289240
1 x 2 x 4	0,062	1	0,062	0,00187	0,969396
1 x 3 x 4	22,563	1	22,563	0,67688	0,497148
2 x 3 x 4	33,063	1	33,063	0,99188	0,424220
Falta de Ajuste	445,643	2	222,821	6,68464	0,130130
Erro Puro	66,667	2	33,333	<b>R<sup>2</sup></b>	
Total	6317,684	18	-	<b>0,91891</b>	

Tanto o gel inicial quanto o final apresentaram coeficiente de determinação elevado, evidenciando modelos bem ajustados. Esse fato também pode ser notado a partir da análise das Figuras 65 e 66, onde são apresentadas as linhas de tendência das forças gel inicial e final, respectivamente. Observa-se que tanto o gel inicial quanto o gel final apresentam boa correlação entre os valores medidos experimentalmente e previstos pelo modelo.

Figura 65 – Valores previstos *versus* observados para a força gel inicial dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$

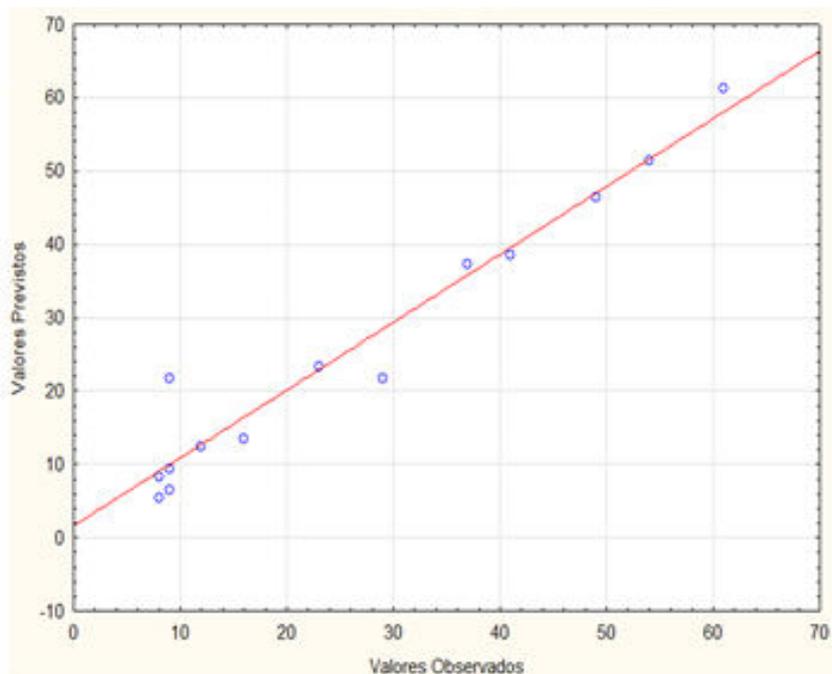
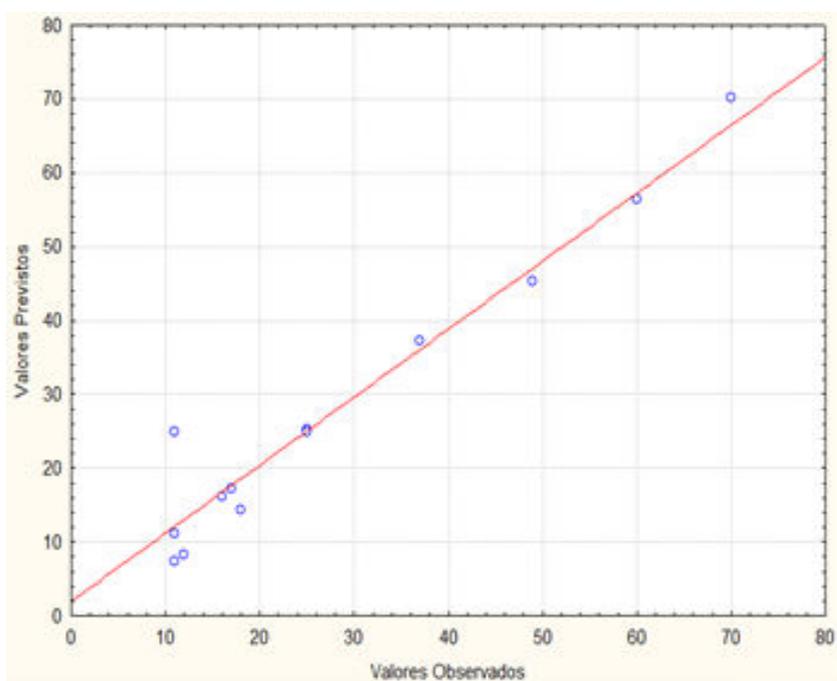


Figura 66 – Valores previstos *versus* observados para a força gel final dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$



Conforme mostrado pelos diagramas de Pareto (Figuras 67 e 68), apenas a razão óleo-água apresentou efeito significativo, tanto sobre gel inicial quanto sobre o gel final.

Figura 67 – Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento da força gel inicial dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$

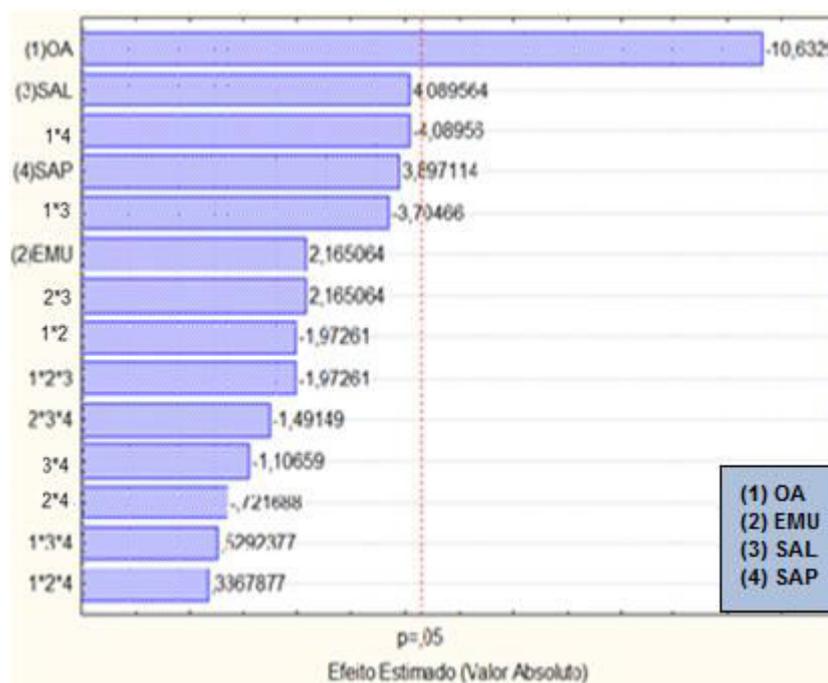
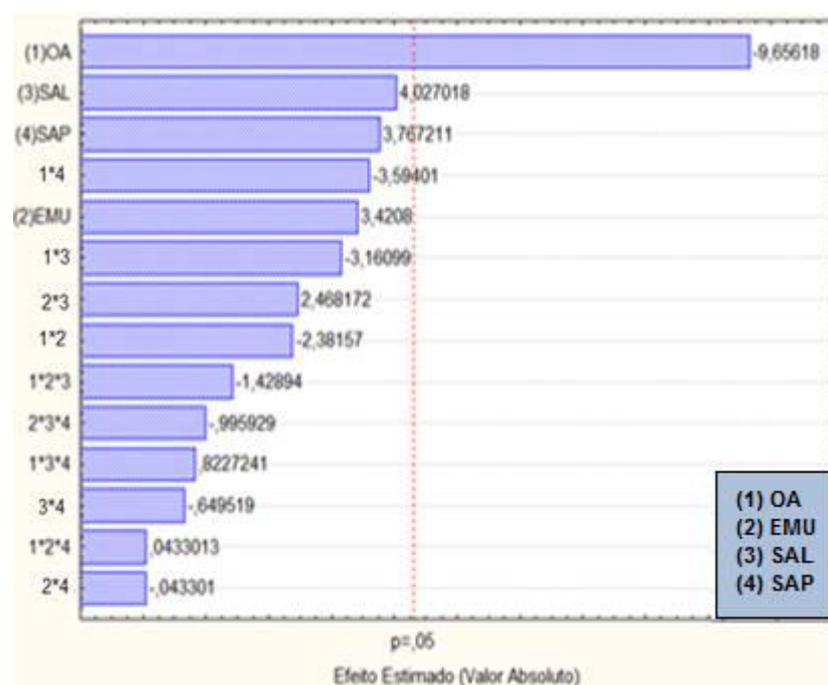


Figura 68 – Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento da força gel final dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$



A partir de uma regressão multivariada, pode-se chegar numa equação para calcular o valor do  $G_i$  (Equação 24) e  $G_f$  (Equação 25) a partir das variáveis independentes codificadas:

$$G_i = 21,6842 - 13,8125(OA) \quad (24)$$

$$G_f = 24,7368 - 13,9375(OA) \quad (25)$$

Como amplamente discutido na seção 5.1.3 deste trabalho e no início dessa seção, o aumento da concentração de água em um fluido de emulsão inversa modifica a estrutura do tipo gel formado durante o período de estática. Para a faixa de concentração analisada, essa modificação ocasionou aumento da força gel inicial e final.

As forças gel são ajustadas de forma a cumprirem dois requisitos: o primeiro é a necessidade de manter tixotropia suficiente (estrutura de gel) para suspender os cascalhos gerados durante a perfuração, além de fornecer capacidade de carrear tais cascalhos; o segundo requisito consiste em minimizar as perdas de pressão anulares e densidades equivalentes de circulação (ECD).

Durante a perfuração, a pressão no fundo do poço é dada pela soma da pressão hidrostática no fundo do poço com as perdas de carga por fricção no espaço anular. A massa específica equivalente a esta pressão é conhecida pela sigla ECD (Equivalent Circulating Density), ou seja, densidade equivalente de circulação no fundo do poço. Um fluido com gel excessivamente elevado pode gerar ECD muito alto, ocasionando pressão excessiva em uma região mais frágil do poço, criando assim fraturas induzidas.

A partir dos valores de força gel final e inicial, foi possível calcular a magnitude da gelificação do fluido ( $\Delta G = G_f - G_i$ ). A Tabela 19 apresenta o grau de gelificação dos fluidos produzidos com biodiesel de mistura de biomassa, em  $\text{lbf}/100\text{ft}^2$ . Também são apresentados os respectivos resultados convertidos para o sistema internacional de unidades (Pa).

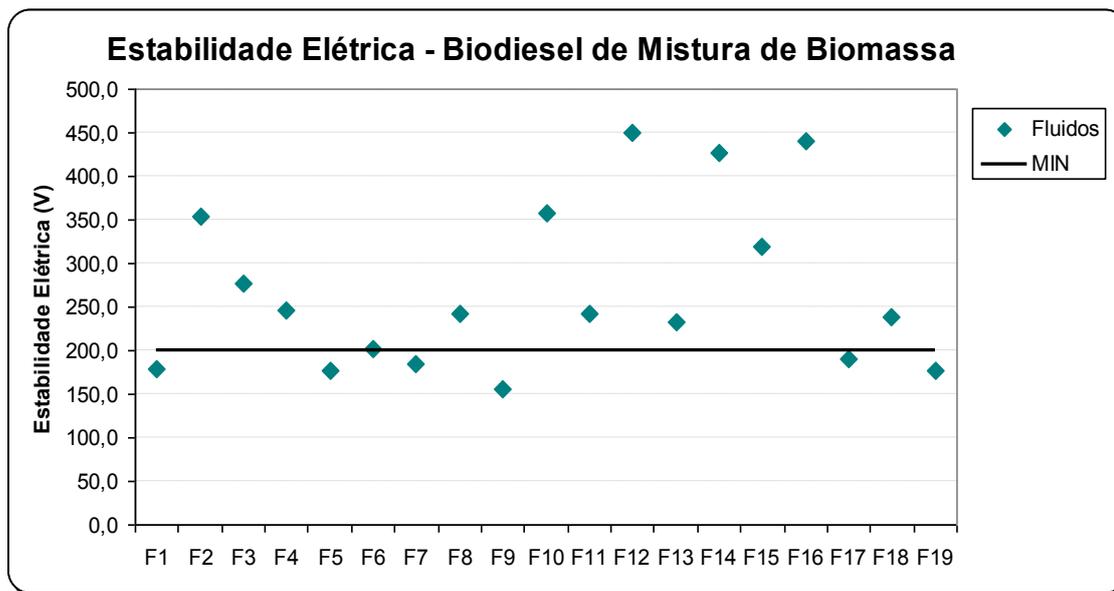
Tabela 19 – Gelificação dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$ 

Fluidos	OA	EMU	SAL	SAP	$\Delta G$	
					lbf/100ft <sup>2</sup>	Pa
F1	-	-	-	-	2	1
F2	+	-	-	-	3	1
F3	-	+	-	-	5	2
F4	+	+	-	-	4	2
F5	-	-	+	-	2	1
F6	+	-	+	-	2	1
F7	-	+	+	-	6	3
F8	+	+	+	-	4	2
F9	-	-	-	+	0	0
F10	+	-	-	+	3	2
F11	-	+	-	+	8	3
F12	+	+	-	+	2	1
F13	-	-	+	+	0	0
F14	+	-	+	+	2	1
F15	-	+	+	+	9	5
F16	+	+	+	+	10	5
F17	0	0	0	0	3	1
F18	0	0	0	0	2	1
F19	0	0	0	0	2	1

Os fluidos F7, F11, F15 e F16 apresentaram gel progressivo, ou seja,  $\Delta G > 5$  lbf/100ft<sup>2</sup>. Para fluidos preparados com essa base orgânica ( $B_{\text{biomassa}}$ ), assim como encontrado anteriormente para fluidos preparados com biodiesel de algodão, torna-se preferível trabalhar com a razão óleo-água no nível codificado superior (70/30) e concentração de emulsificante no nível inferior (5 lb/bbl = 14,3 kg/m<sup>3</sup>), de forma a evitar a gelificação excessiva do fluido.

#### 5.2.4 ESTABILIDADE ELÉTRICA

Os valores encontrados para a estabilidade elétrica de todos os fluidos preparados o  $B_{\text{biomassa}}$  são apresentados na Figura 69.

Figura 69 – Estabilidade elétrica dos fluidos produzidos com B<sub>biomassa</sub>

Conforme Figura 69, para as amostras preparadas com biodiesel de mistura de biomassa, a estabilidade elétrica apresentou valor mínimo de 177 V, chegando ao máximo de 450 V. Para a maior parte das aplicações com fluidos de emulsão inversa, a estabilidade elétrica de 200 V pode ser utilizada como valor mínimo para se conseguir uma emulsão estável. Das dezessete diferentes formulações avaliadas, apenas cinco amostras apresentaram valor de estabilidade elétrica fora da especificação. A característica em comum que esses fluidos apresentaram em sua formulação, de forma semelhante aos fluidos preparados com biodiesel de algodão apresentados na seção 5.1.4 deste trabalho, foi a maior quantidade de água presente na amostra. Como comentado anteriormente, altas concentrações de água diminuem a estabilidade elétrica, pois reduz a distância entre as gotículas, o que facilita o fechamento do circuito elétrico causado pela coalescência das gotículas de água.

A Tabela 20 apresenta os valores da análise de variância (ANOVA) para a variável de resposta estabilidade elétrica (EE), onde também é apresentado o valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ).

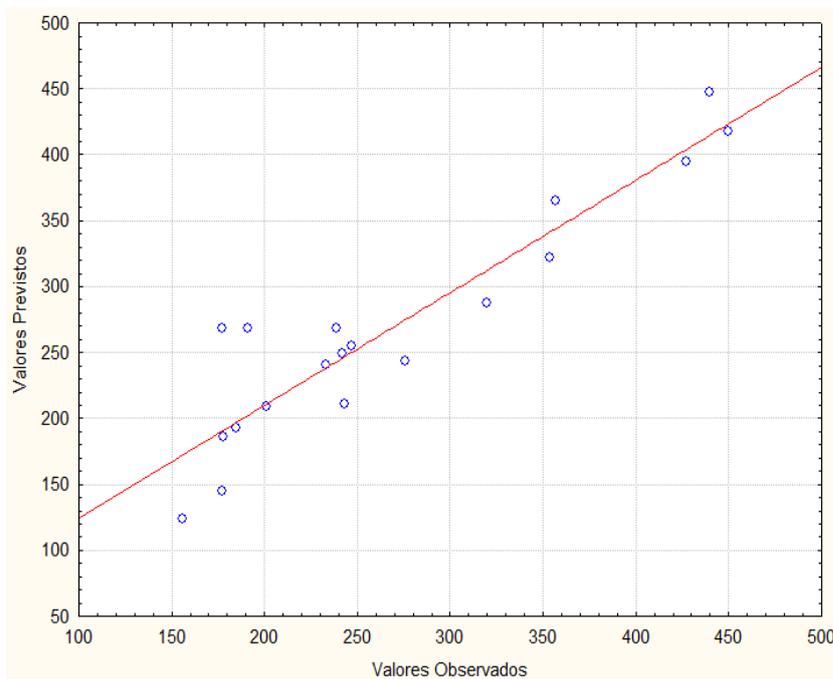
Tabela 20 – Análise de variância (ANOVA) para a estabilidade elétrica dos fluidos preparados com B<sub>biomassa</sub>

FATOR	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Quadrado Médio	F	p
(1)O/A	56644,0	1	56644,00	53,57251	0,018159
(2)MEU	6400,0	1	6400,00	6,05296	0,133026
(3)SAL	72,3	1	72,25	0,06833	0,818238
(4)SAP	36481,0	1	36481,00	34,50284	0,027781
1 x 2	3540,3	1	3540,25	3,34828	0,208768
1 x 3	1600,0	1	1600,00	1,51324	0,343704
1 x 4	15252,3	1	15252,25	14,42520	0,062858
2 x 3	25,0	1	25,00	0,02364	0,891907
2 x 4	3540,2	1	3540,25	3,34828	0,208768
3 x 4	13456,0	1	13456,00	12,72636	0,070382
1 x 2 x 3	1560,3	1	1560,25	1,47565	0,348412
1 x 2 x 4	676,0	1	676,00	0,63934	0,507825
1 x 3 x 4	56,3	1	56,25	0,05320	0,839032
2 x 3 x 4	1190,3	1	1190,25	1,12571	0,399879
Falta de Ajuste	21786,5	2	10893,27	10,30258	0,088475
Erro Puro	2114,7	2	1057,33		<b>R<sup>2</sup></b>
Total	164394,9	18			<b>0,85461</b>

O valor do coeficiente de determinação é uma medida descritiva da qualidade do ajuste obtido. O valor encontrado ( $R^2 = 0,85461$ ) indica que as variáveis independentes explicam 85,461% da variável dependente, sendo, portanto, um modelo bem ajustado aos dados coletados.

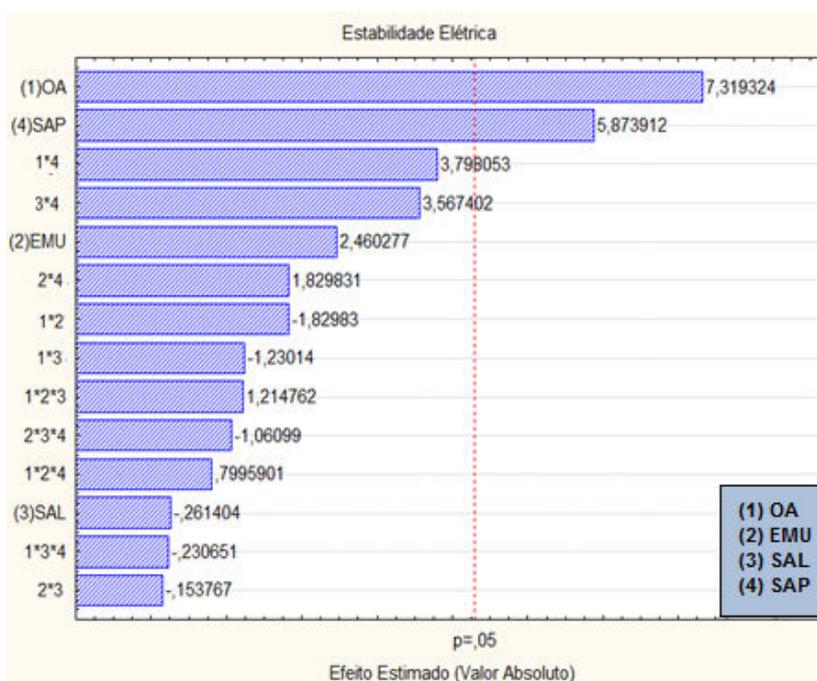
A partir do gráfico exibido na Figura 70, verificou-se boa aproximação dos valores experimentais à linha de tendência, apresentando leves desvios apenas em pontos específicos.

Figura 70 – Valores previstos *versus* observados para a estabilidade elétrica dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$



Conforme mostrado pelo diagrama de Pareto (Figura 71), a razão óleo-água e a concentração de saponificante apresentaram efeitos significativos a um nível de significância de 95% sobre a estabilidade elétrica.

Figura 71 – Diagrama de Pareto dos efeitos das variáveis independentes sobre o comportamento da estabilidade elétrica dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$

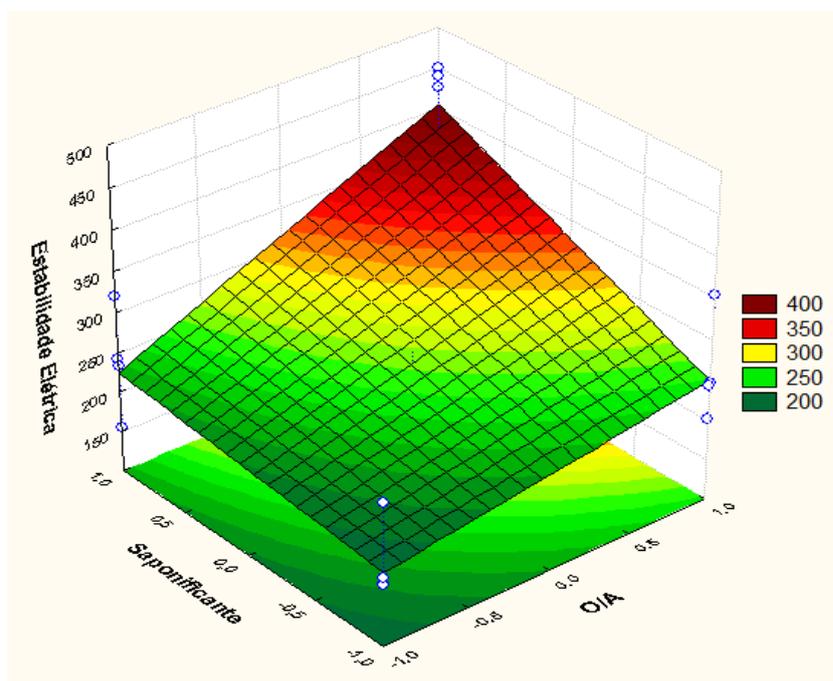


A análise de regressão possibilita encontrar uma relação entre as variáveis de entrada e saída, por meio de relações empíricas. Considerando apenas os p-valores significativos, aqueles abaixo de 5%, obteve-se a Equação (26) em variáveis de entrada codificadas:

$$EE = 268,0526 + 59,5000(OA) + 47,7500(SAP) \quad (26)$$

A influência das interações entre os parâmetros é analisada através da superfície de resposta. A Figura 72 apresenta o efeito da variação da razão óleo-água e concentração de saponificante sobre a estabilidade elétrica dos fluidos produzidos.

Figura 72 – Superfície de resposta para a estabilidade elétrica em função do saponificante e razão óleo-água dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$



A partir da análise do modelo matemático gerado (Equação 36) e da superfície de resposta (Figura 72), pode-se constatar que a estabilidade elétrica do fluido aumenta linearmente com a variável OA, ou seja, o aumento da razão óleo-água promove o aumento da estabilidade elétrica. Este comportamento também foi observado no biodiesel de algodão, sendo uma característica comum aos fluidos de emulsão inversa. Quando o fluido é submetido a uma tensão elétrica, a condução da

corrente elétrica é realizada pela interação entre as gotículas da fase condutiva emulsionada. Assim, quanto menor a quantidade de água presente na emulsão, maior será o valor da tensão necessária para que as gotas interajam de forma a conduzir corrente elétrica, aumentando assim o valor medido da estabilidade elétrica.

As propriedades interfaciais água-óleo são extremamente importantes para se determinar a estabilidade de uma emulsão. Um filme interfacial rígido dificulta a coalescência das gotas e promove a estabilidade da emulsão. A presença do saponificante e emulsificantes favorece o enrijecimento desse filme. A estabilidade elétrica dos fluidos preparados com o biodiesel  $B_{\text{biomassa}}$  aumentou de forma linear com o aumento da concentração de saponificante. Tal fato pode ser associado a melhoria da qualidade da emulsão com a adição de saponificante.

#### 5.2.5 ESTABILIDADE TÉRMICA

A partir das análises termogravimétricas das amostras foi possível caracterizar o perfil de estabilidade térmica do fluido de perfuração. Para uma melhor avaliação e visualização dos eventos que ocorrem nas curvas termogravimétricas de TG, foram plotadas curvas DTG (Análise Termogravimétrica Diferencial). A Figura 73 apresenta o perfil de degradação da massa em função da temperatura dos 19 fluidos produzidos, sendo na Figura 74 apresentada as respectivas curvas DTG dos fluidos.

Inicialmente os ensaios foram feitos até 1000 °C, mas percebeu-se que não havia mais eventos significativos em temperaturas tão elevadas. Com isso, as análises posteriores foram feitas até 600 °C, sendo todas analisadas com base na máxima temperatura de 600 °C.

Figura 73 – Curvas TG dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$  (aquecimento de 25 a 1000 °C F1 a F10 e aquecimento de 25 a 600 °C F11 a F19).

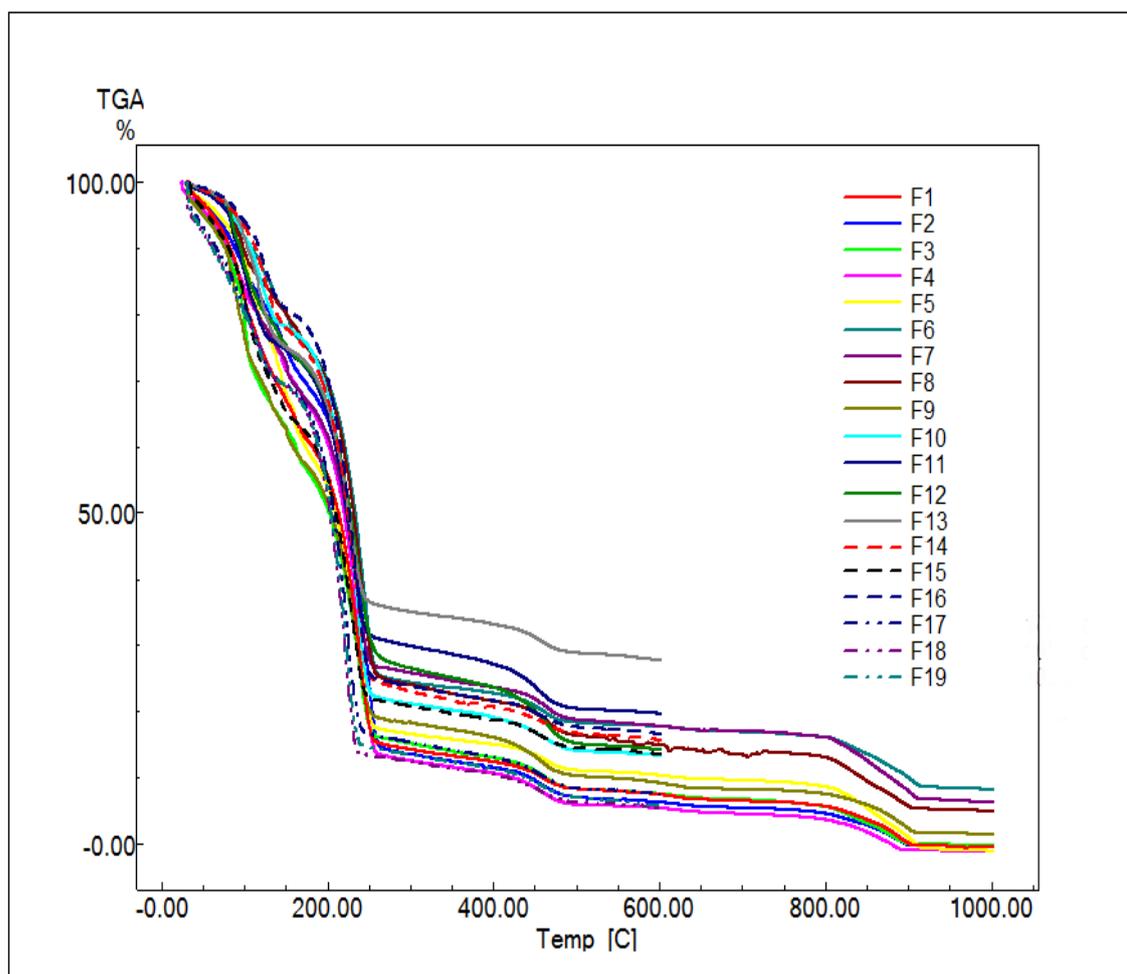
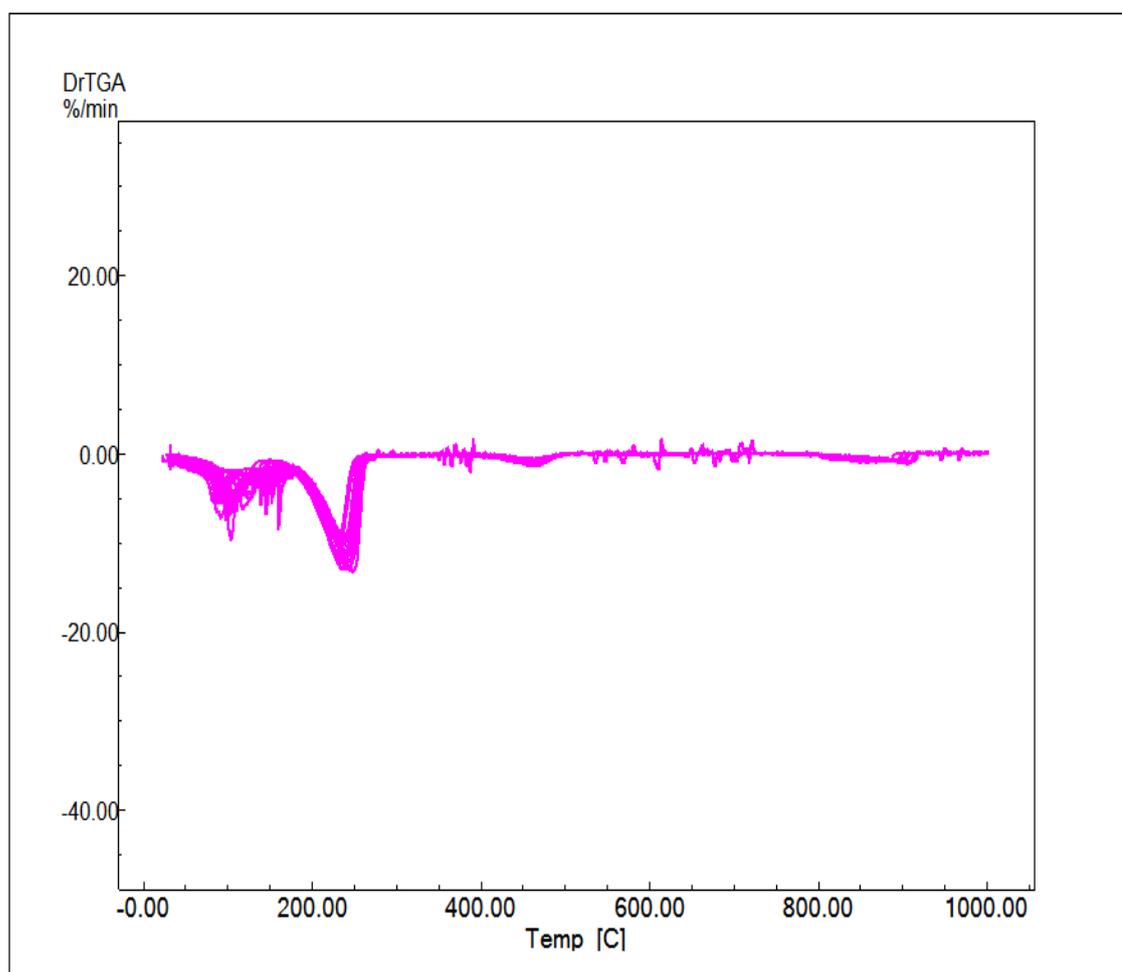


Figura 74 – Curvas DTG dos fluidos (aquecimento de 25 a 1000 °C F1 a F10 e aquecimento de 25 a 600 °C F11 a F19).



Os fluidos de perfuração, como vistos nas curvas TG (Figura 73), apesar de possuírem concentrações dos aditivos em proporções diferentes, apresentaram um perfil de degradação semelhante. Além disso, foi observado que os fluidos diante da exposição à altas temperaturas (acima de 600 °C), obtiveram uma conversão mássica de, aproximadamente, 100 %. A degradação mássica dos fluidos de perfuração é caracterizada pela presença de três a cinco eventos e são mais bem visualizados através das curvas de DTG (Figura 74). Estes eventos estão relacionados a degradação dos componentes que constituem estes fluidos.

Para cada fluido de perfuração foi identificado e quantificado os eventos de perda mássica. De modo qualitativo, é possível perceber que houve maiores perdas de massa, para os três primeiros eventos, que ocorrem em torno de três faixas de temperatura: 30 a 120°C; 120 a 200 °C; 200 a 290°C. Além disso, vale ressaltar a

presença de dois eventos, menos significativos, que ocorrem nas faixas de 420 a 500°C e alguns acima de 600°C. Os eventos são apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Percentual de perda mássica para cada evento térmico

Fluido	T (°C)	Perda de Massa		Fluido	T (°C)	Perda de Massa	
		(mg)	(%)			(mg)	(%)
F1	91,15 – 101,91	0,968	10,101	F11	93,43 – 106,52	1,318	14,477
	216,59 – 250,09	4,221	44,047		221 – 241	3,662	40,224
	946,14 – 948,62	0,017	0,177		450 – 473	0,517	5,679
	967,01 – 969,06	0,014	0,146				
F2	101,03 – 105,2	0,46	4,27	F12	96 – 114	2,237	17,705
	139,34 – 142,13	0,60	5,582		143 – 150	0,623	4,931
	221,92 – 257,62	5,651	52,572		227 – 251	5,706	45,160
					458 – 484	0,993	7,859
F3	99,08 – 109,13	1,398	14,31	F13	94 – 104	0,986	9,820
	161,06 – 166,54	0,514	5,265		123 – 133	0,925	10,467
	215,65 – 249,58	3,770	38,615		218 – 241	3,631	38,546
	438,47 – 478,35	0,281	2,878		454 – 479	0,367	3,896
F4	100,6 – 104,66	0,346	3,821	F14	121 – 136	1,422	15,044
	144,82 – 148,36	0,323	3,567		225 – 247	4,737	50,116
	217,24 – 251,85	4,746	52,413		464 – 481	0,251	2,656
	450,82 – 476,66	0,294	3,247				
F5	102,87 – 112,78	1,094	10,806	F15	99 – 114	2,162	22,760
	177,80 – 185,61	0,738	7,290		220 – 242	4,015	42,268
	216,75 – 250,33	4,113	40,626		457 – 476	0,3101	3,264
	445,79 – 478,43	0,302	2,983				
F6	90,01 – 99,99	0,617	5,684	F16	97 – 116	0,457	4,976
	153,45 – 158,07	0,512	4,717		124 – 139	1,146	12,478
	218,91 – 253,10	5,380	49,562		224 – 246	5,073	55,237
	447,97 – 471,73	0,319	2,939		458 – 476	0,292	3,179
F7	91,06 – 106,73	1,362	14,516	F17	105 – 128	0,954	16,81
	150,54 – 154,96	0,444	4,732		197 – 222	2,971	52,352
	213,20 – 248,76	3,744	39,902		455 - 471	0,200	3,524
	444,97 – 478,45	0,379	4,039				
F8	88,20 – 106,28	0,966	9,832	F18	99 – 134	0,770	17,608
	216,80 – 251,88	4,868	49,547		197 – 231	2,380	54,425
	446,41 – 481,50	0,448	4,560				
	82,51 – 104,17	1,768	18,583				
F9	130,62 – 134,06	0,405	4,257	F19	108 – 129	0,709	14,646
	211,36 – 246,61	3,672	38,596		200 - 231	2,472	51,064
	441,44 – 471,19	0,465	4,888				
	875,94 – 901,72	0,338	3,553				
F10	84,74 – 99,61	0,592	6,303				
	110,14 – 135,23	1,118	11,904				
	206,84 – 247,22	5,155	54,887				
	447,76 – 485,78	0,375	3,993				

O primeiro evento, ocorrido entre 30 e 120 °C, está atribuído a evaporação da água da salmoura (água + sal) que por estar associada a um sal, faz com que a sua temperatura de ebulição aumente com relação à da água pura. O evento entre 120 a 200 °C pode ser atribuído a decomposição inicial de compostos orgânicos, como o biodiesel, redutor de filtrado e emulsificante. Para o terceiro estágio na maioria dos fluidos, foi observada uma perda aproximadamente de 35 a 55 %, sendo a etapa mássica mais significativa, ocorrendo a temperaturas acima de 200°C. Possivelmente, esse evento é justificado pela degradação total do biodiesel, da argila organofílica, do redutor de filtrado e parte do emulsificante.

Nos últimos eventos, com temperaturas acima de 400°C, onde a degradação é consideravelmente menor quando comparada aos outros três eventos, podem ser associados a degradação do restante de emulsificante e da cal hidratada. Para o último evento observa-se a degradação de alguns compostos inorgânicos, como o sal contido na salmoura.

A estabilidade térmica de um fluido de perfuração é essencial para a sua empregabilidade comercial.

Como visto na seção 5.1.5 dessa dissertação, utilizando-se o gradiente geotérmico da plataforma continental sudeste brasileira, que é  $30,83 \times 10^{-3} \text{ } ^\circ\text{C}\cdot\text{m}^{-1}$  (CARDOSO, 2007), um poço típico de 6000m (com 2000m de lâmina d'água), atingiria uma temperatura de fundo de poço em torno de 127°C. Avaliando os fluidos observou-se que a maior perda percentual mássica ocorre acima dos 200°C, sendo assim os mesmos não vão sofrer degradação precoce durante as operações de perfuração de poços. Portanto, pode-se classificar os fluidos preparados como estáveis termicamente, usando a temperatura de fundo de poço como parâmetro.

#### 5.2.6 ESTABILIDADE OXIDATIVA

O objetivo principal dessa análise foi avaliar se o fluido produzido a partir do biodiesel seria resistente à oxidação, pois o tempo de oxidação do biodiesel poderia ser alterado quando este se encontra em emulsão com os outros componentes do fluido. Esta avaliação foi realizada a partir do período de indução.

De forma a se estimar o tempo de oxidação dos fluidos de perfuração preparados, realizou-se as análises no Rancimat. As Figuras 75 e 76 mostram as curvas de tempo de oxidação dos fluidos.

Figura 75 – Curvas de estabilidade oxidativa dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$  (F1 a F10)

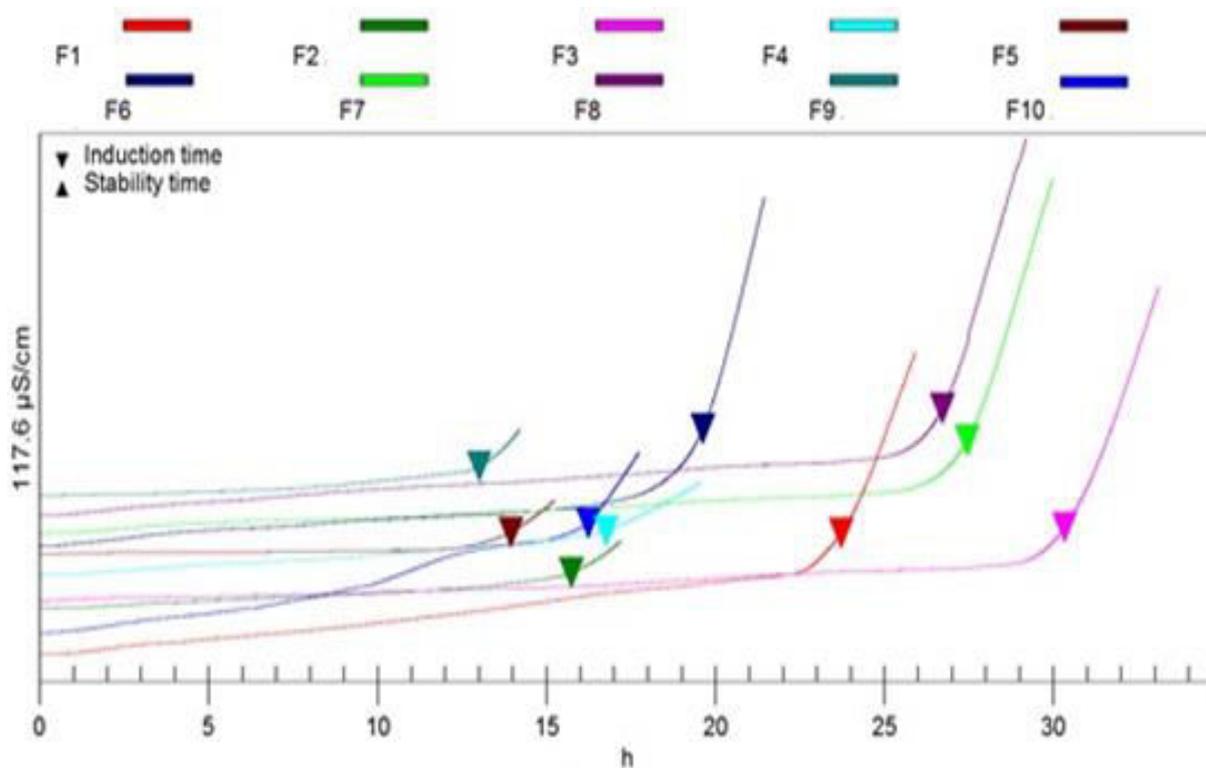
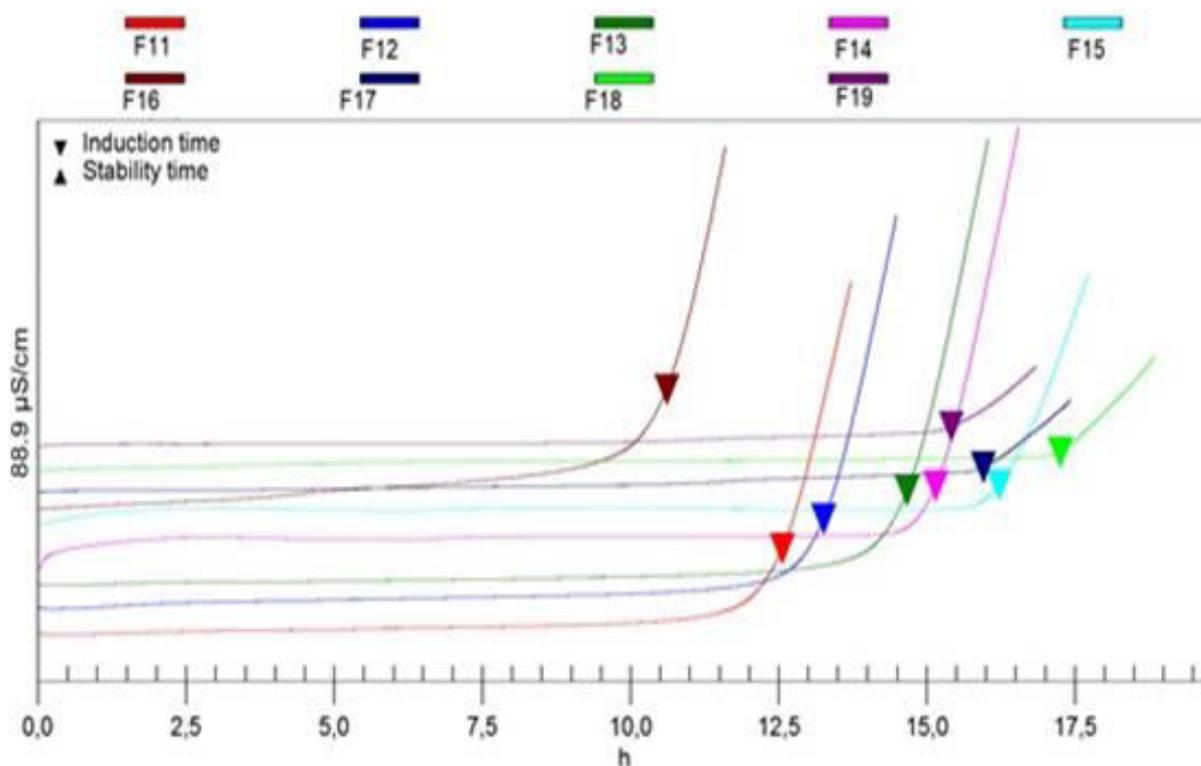


Figura 76 – Curvas de estabilidade oxidativa dos fluidos preparados com  $B_{\text{biomassa}}$  (F11 a F19)



O período de indução (também conhecido como índice de estabilidade oxidativa) é um parâmetro comparativo muito utilizado para controle de qualidade de matérias-primas e de processo, de forma a avaliar a estabilidade de diferentes tipos de óleos e aditivos. De forma similar ao fluido a base de  $B_{\text{algodão}}$ , o período de indução dos fluidos a base de  $B_{\text{biomassa}}$  foi reduzido com o aumento da concentração de saponificante e água e redução da concentração de emulsificante. Os efeitos desses parâmetros sobre o período de indução já foram amplamente discutidos na sessão 5.1.6 deste trabalho.

Observou-se ainda que o aumento da concentração de emulsificante acarreta uma elevação do período de indução. Isso pode ser associado ao aumento da viscosidade do fluido, que pode dificultar a degradação da amostra, aumentando assim o período de indução. Além disso, com a diminuição da razão O/A, ou seja, com o aumento da concentração de água, ocorre aceleração da oxidação da amostra, visto que a água é uma substância oxidante, que pode ocasionar oxidação hidrolítica do biodiesel presente no fluido de perfuração.

Os resultados da estabilidade oxidativa foram satisfatórios, com todos os fluidos preparados apresentando mais de 8 horas de período de indução, conforme estabelecido pela norma da ANP para biodiesel. O biodiesel emulsionado com os demais aditivos utilizados apresentou uma melhoria significativa no tempo de oxidação em comparação ao biodiesel puro. Os fluidos produzidos chegaram a alcançar mais de 10 horas para oxidar, alguns chegando a mais de 20 horas para iniciar a oxidação. 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.

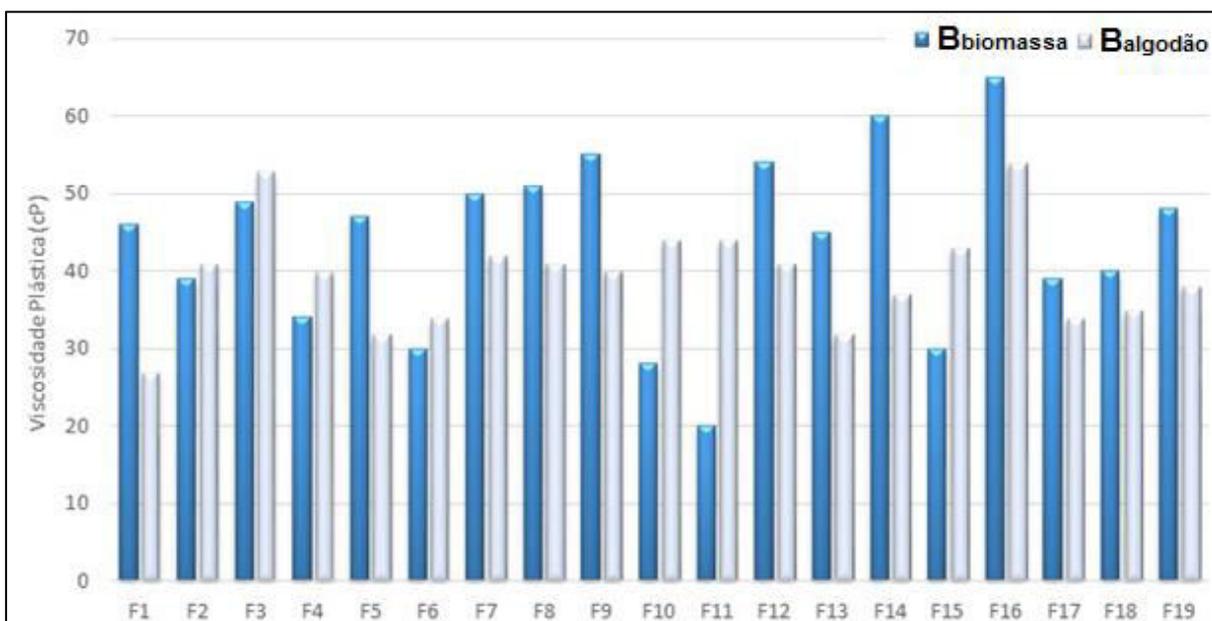
### 5.3 COMPARAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS DOS FLUIDOS PREPARADOS

Nesta seção, faz-se uma comparação de algumas propriedades (viscosidade plástica, limite de escoamento e estabilidade elétrica) dos fluidos produzidos a partir das duas bases orgânicas avaliadas: o biodiesel oriundo do óleo de algodão e o

denominado  $B_{\text{biomassa}}$ , constituído por uma mistura de óleo vegetais e gordura animal.

Conforme se observa na Figura 77, os valores encontrados para a viscosidade plástica dos fluidos preparados com o biodiesel  $B_{\text{biomassa}}$  são em geral superiores aos dos fluidos preparado com  $B_{\text{algodão}}$ , comparando-se amostras com a mesma formulação, onde a única diferença é a base orgânica utilizada.

Figura 77 – Viscosidade plástica dos fluidos a base de  $B_{\text{algodão}}$  e  $B_{\text{biomassa}}$



As amostras de biodiesel sintetizados a partir das misturas de matérias primas apresentam as características principais da matéria-prima em maior proporção na mistura, assim como a predominância de seus ésteres.

A composição em termos de ácidos graxos, do óleo de algodão, de soja e do sebo bovino foi previamente apresenta na Tabela 2 da seção 3.8 dessa dissertação. Utilizando-se esta tabela como referência, pode-se estimar uma composição mínima, máxima e média em termos de ácidos graxos para uma mistura de biomassa constituída por óleo de soja (30%), óleo de algodão (30%) e sebo de gordura animal (40%), conforme apresentado na Tabela 22.

Tabela 22 – Distribuição de ácidos graxos nos óleos de algodão e em mistura de biomassa (30% de soja, 30% de algodão e 40% de sebo bovino)

ÁCIDO GRAXO	Algodão			Mistura de Biomassa		
	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉDIA	MÍNIMO	MÁXIMO	MÉDIA
Ácido Mirístico (C14:0)	0,4	2	1,2	0,52	3,06	1,79
Ácido Palmítico (C16:0)	17	21	19	16,07	24,76	20,42
Ácido Palmitoleico (C16:1)	0,5	2	1,25	0,55	4,26	2,41
Ácido Esteárico (C18:0)	1	4	2,5	11,2	18,82	15,01
Ácido Oleico (C18:1)	13	44	28,5	21,61	41	31,31
Ácido Linoleico (C18:2)	33	59	46	25,21	36,77	30,99
Ácido Linolênico (C18:3)	0,1	2,1	1,1	1,68	3,48	2,58

Ao se analisar a Tabela 22, observa-se que o biodiesel de mistura de biomassa apresenta características marcantes do sebo bovino, cujo ácido graxo majoritário não possui insaturações (ácido esteárico -  $C_{18}H_{34}O$ ), sendo a concentração desse ácido em média seis vezes maior na mistura de biomassa do que no óleo de algodão.

Quando comparados, os ácidos graxos saturados se encontram em uma conformação linear, flexível em estado de menor energia, possibilitando uma interação molecular mais efetiva, enquanto os ácidos graxos insaturados apresentam dobramentos na cadeia carbônica, para cada dupla ligação presente. A presença dessas insaturações na molécula torna as interações moleculares menos eficientes (desfavorecimento estérico) e a viscosidade menor (CURI *et al.*, 2002).

Além disso, pensando na viscosidade em termos microscópicos, como as interações intermoleculares dos triglicerídeos e dos ésteres são de mesma natureza (forças de van der Waals), o maior tamanho molecular do triglicerídeo em relação ao éster pode causar diferença na viscosidade (RINALDI *et al.*, 2007).

Portanto, um aumento no tamanho da cadeia e/ou no grau de saturação do óleo ou gordura aumenta proporcionalmente a viscosidade do biodiesel sintetizado e, conseqüentemente, dos fluidos preparados com esta matéria prima. Por conseguinte, os fluidos preparados com biodieseis que possuem em sua composição a predominância de ésteres saturados irão apresentar propriedades reológicas elevadas.

Deste modo, fluidos preparados com biodiesel de mistura de biomassa, cujo ácido graxo majoritário é o esteárico ( $C_{18}H_{34}O$ ) tendem a possuir valores de propriedades reológicas mais elevadas, quando comparados com fluidos a base de biodiesel de algodão. Este comportamento pode ser observado em cerca de 65% dos fluidos produzidos (F1, F5, F7, F8, F9, F12, F13, F14, F16, F17, F18 e F19).

Nos demais fluidos (F2, F3, F4, F6, F10, F11 e F15), a viscosidade plástica dos fluidos preparados com biodiesel de algodão é superior ao dos fluidos preparados com biodiesel de mistura de biomassa.

Segundo DABDOUB *et al.* (2009), além da composição química em ácidos graxos e os teores individuais de cada um destes, a viscosidade do produto final sofre influência de outras substâncias presentes no biodiesel, como mono, di, triglicerídeos e glicerina livre.

Além disso, as propriedades dos fluidos produzidos com biodiesel podem sofrer variações devido à presença de contaminantes oriundos da matéria prima, do processo de produção ou formados durante a estocagem do biodiesel. As estruturas moleculares dos ésteres podem variar tanto no tamanho da cadeia carbônica, quanto na quantidade e posição de insaturações ou mesmo devido à presença de agrupamentos na cadeia, a exemplo da hidroxila ligada à cadeia carbônica (LÔBO *et al.*, 2009).

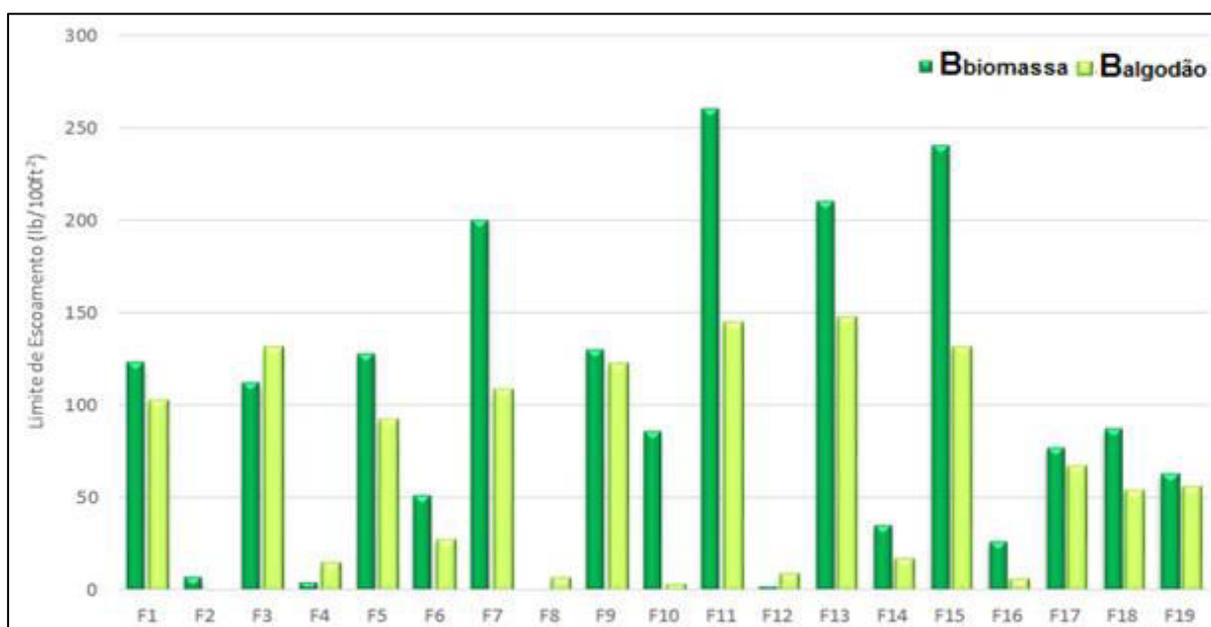
Contaminantes procedentes da matéria prima, a exemplo do fósforo, enxofre, cálcio e magnésio, podem também ser encontrados no biodiesel. Dependendo da eficiência do processo de produção do biodiesel, podem estar presentes em maior ou menor quantidade: glicerina livre, glicerídeos não reagidos, sabões, álcool residual, resíduos de catalisadores e água. A absorção de umidade e os processos de degradação oxidativa durante o armazenamento do biodiesel contribuem para a presença de água, peróxidos e ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (LÔBO *et al.*, 2009).

Todos esses contaminantes podem alterar a viscosidade do biodiesel produzido e conseqüentemente o do fluido de perfuração preparado. Além disso, a interação desses contaminantes com os demais componentes adicionados aos fluidos de perfuração (emulsificante, saponificante, viscosificante, redutor de filtrado) pode ocasionar hidrólise no biodiesel de algodão, causando acréscimo excessivo nas propriedades reológicas. Portanto, serão necessárias futuras investigações para verificar a presença de contaminantes nos biodieseis testados e como os mesmos

afetam as propriedades reológicas e a estabilidade dos fluidos de perfuração de emulsão inversa preparados com os mesmos.

Comportamento semelhante é encontrado para a tensão limite de escoamento (Figura 78), onde aproximadamente 80% dos fluidos preparados com biodiesel de mistura de biomassa apresentaram limite de escoamento superior aos fluidos de mesma composição preparados com o biodiesel de algodão.

Figura 78 – Limite de escoamento dos fluidos a base de  $B_{\text{algodão}}$  e  $B_{\text{biomassa}}$

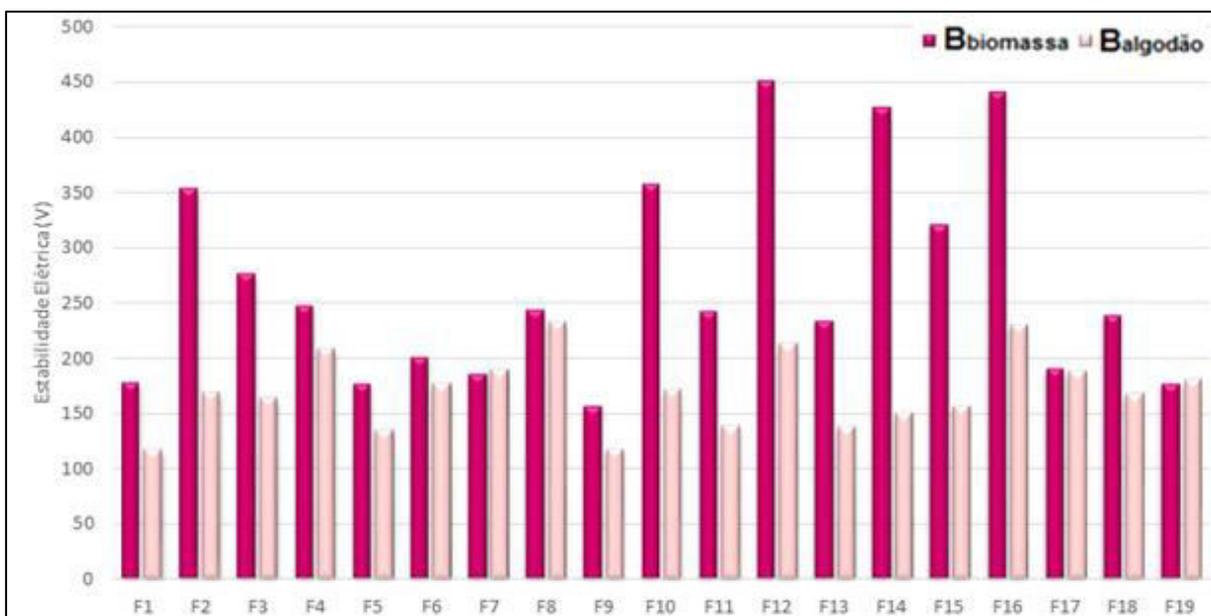


Este resultado pode ser associado à predominância de ácido esteárico presente na mistura de biomassa. Apenas em quatro fluidos (F3, F4, F8 e F12), o limite de escoamento dos fluidos preparados com biodiesel de algodão é superior ao dos fluidos preparados com biodiesel de mistura de biomassa. Isso pode ser devido à interação dos contaminantes sólidos presente nas amostras ou partículas carregadas que podem ocasionar aumento do limite de escoamento.

A estabilidade elétrica de todos os fluidos avaliados é apresentada na Figura 79. A grande maioria dos fluidos preparados com o biodiesel  $B_{\text{biomassa}}$  possui estabilidade elétrica superior aos fluidos constituídos de biodiesel de algodão. Esta característica pode ser associada às insaturações presentes nos ácidos graxos do mesmo. As ligações insaturadas presentes no biodiesel de algodão favorecem às interações intermoleculares do tipo dipolo-dipolo induzido, o que pode facilitar a passagem da corrente elétrica, diminuindo assim a estabilidade elétrica medida. Já o

biodiesel  $B_{\text{biomassa}}$  possui a grande maioria de suas cadeias carbônicas saturadas, o que faz com que seu comportamento seja altamente apolar, dificultando a orientação das espécies químicas presentes e consequentemente dificultando a passagem da corrente elétrica.

Figura 79 – Estabilidade dos fluidos a base de  $B_{\text{algodão}}$  e  $B_{\text{biomassa}}$



Vale salientar que apesar de menores, os valores encontrados da estabilidade elétrica do fluido a base de biodiesel de algodão foram satisfatórios, com as duas bases orgânicas avaliadas apresentando boa estabilidade da emulsão.

## 6. CONCLUSÕES E RECOMENDAÇÕES

O futuro da pesquisa em desenvolvimento de fluidos de perfuração deve ser direcionado para a formulação de um fluido de perfuração ambientalmente correto, com maior biodegradabilidade e baixa toxicidade, de modo a minimizar o impacto ao meio ambiente. Isto é pertinente devido as crescentes restrições impostas pelos governos e agências de proteção ao meio ambiente dos diferentes países. Nesse sentido, os fluidos de perfuração a base de biodiesel são uma alternativa promissora para emprego como base orgânica de fluidos de perfuração de poços de petróleo.

Foi possível desenvolver fluidos de emulsão inversa (fase contínua orgânica e dispersa aquosa) utilizando como fase contínua o biodiesel proveniente de duas bases orgânicas distintas: biodiesel de algodão e biodiesel  $B_{\text{biomassa}}$ , constituindo de uma mistura de óleos vegetais e sebo bovino.

Realizou-se o estudo da influência de diversos aditivos (emulsificante, sal, saponificante) e diferentes proporções de óleo/água no comportamento reológico e na estabilidade elétrica, térmica e oxidativa dos fluidos preparados com duas bases orgânicas distintas.

Para os fluidos a base de biodiesel de algodão, as análises das superfícies de respostas e dos modelos matemáticos gerados permitem afirmar que quanto maior a concentração de emulsificante primário, cloreto de sódio e razão óleo/água nos fluidos, maiores são os valores de viscosidade plástica. E ainda, com o acréscimo da quantidade de água e saponificante ocorre a aumento do limite de escoamento. Além disso, o aumento da razão óleo/água e da concentração de emulsificantes elevou a estabilidade elétrica.

Já para os fluidos a base de biodiesel  $B_{\text{biomassa}}$ , a partir dos dados obtidos, pode-se afirmar que o valor da viscosidade plástica aumenta de forma diretamente proporcional ao acréscimo da razão óleo/água, concentração de emulsificante e saponificante. Já o limite de escoamento aumenta com o incremento de água e emulsificante no sistema. Por fim, o aumento da razão óleo/água e da concentração de saponificante elevou a estabilidade elétrica. Para fluidos constituídos dessa fase dispersa, o efeito do saponificante é sentido nos parâmetros reológicos e na estabilidade da emulsão, possivelmente devido a estrutura química da base orgânica.

Observou-se que nos fluidos a base de biodiesel, pode-se utilizar cal hidratada como saponificante, de forma que promova a estabilidade da emulsão, desde que não se utilize excesso da mesma, pois quantidades elevadas de  $\text{CaOH}_2$  podem causar o efeito adverso de hidrólise do éster, causando acréscimo excessivo nas propriedades reológicas e tixotrópicas dos fluidos.

Alguns fluidos encontrados, tanto os fluidos a base de biodiesel de algodão quanto os fluidos de biodiesel de óleos vegetais e sebo bovino, apresentaram gelificação excessiva. A fim de contornar esse problema, recomenda-se trabalhar com elevadas razões óleo-água e concentração de emulsificante pequenas (faixa de  $5 \text{ lb/bbl} = 14,3 \text{ kg/m}^3$ ), de forma a evitar propriedades reológicas e tixotrópicas excessivamente altas.

A emulsão de todos os fluidos preparados apresentou boa estabilidade, sem floculação e segregação de fases no período de avaliação. Esta característica ficou evidenciada a partir da análise da estabilidade elétrica dos fluidos, cujo valor médio foi superior a 220V.

Todos os fluidos desenvolvidos obtiveram estabilidade oxidativa satisfatória, alcançando mais de 8 horas para o início da oxidação, sendo este um parâmetro importante para a qualidade do fluido e seu armazenamento.

A partir da análise termogravimétrica, foi possível elucidar os eventos de decomposição mássica que ocorrem nos fluidos quando são expostos à uma temperatura de até  $600 \text{ }^\circ\text{C}$ . Em relação a estabilidade térmica mostraram-se resistentes a degradação térmica, com pequenas perdas percentuais de massa a altas temperaturas.

Dentre as bases orgânicas avaliadas, o fluido proveniente do biodiesel de algodão apresentou no geral propriedades reológicas e tixotrópicas melhores que os fluidos produzidos com o biodiesel de mistura de biomassa, pois o  $B_{\text{biomassa}}$  possui 40% de sebo de gordura animal em sua composição, predominado assim a quantidade de ésteres saturados que ocasiona o aumento da viscosidade do sistema. Portanto, a utilização de biodiesel proveniente de óleos insaturados e de cadeia curta se constitui na melhor opção para base orgânica de fluidos de perfuração.

É essencial frisar que os fluidos devem ser programados de acordo com as particularidades de cada poço (tipo de rocha perfuradas, vazão do fluido, diâmetro e densidade das partículas, taxa de penetração, pressão necessária para conter

influxos indesejados, temperatura, entre outros). Portanto, as faixas de trabalho dos parâmetros analisados são variáveis, podendo ser ajustados para realidades distintas, sempre tentando conciliar o bom desempenho, com baixo custo e baixa toxicidade.

Como sugestão para trabalhos futuros, pode-se citar:

- Avaliar uma nova base orgânica provenientes de biodiesel de óleos insaturados de cadeia curta. Nesse contexto, a moringa, que é uma matéria prima regional, ainda pouco aproveitada para fins energéticos, mas com imenso potencial, pode ser uma opção efetiva e inovadora para o setor.
- Modelar o comportamento reológico do fluido otimizado, através da relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, utilizando-se um reômetro. Assim, pode-se representar o comportamento mecânico do fluido quando em processo de deformação devido a um campo de tensões, através da relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de cisalhamento, ajustando-se diversos modelos para fluidos não newtonianos existentes na literatura.
- Avaliar outros parâmetros que podem influenciar o comportamento do fluido, entre eles a velocidade de rotação durante a produção dos fluidos (diferentes taxas de cisalhamento), a temperatura e concentração de outros aditivos, tais como viscosificantes e redutores de filtrado.
- Mesmo que os modelos tenham sido validados por uma alta qualidade de ajuste por ANOVA e pela comparação dos valores medidos e preditos, ainda há a necessidade de validar os modelos em pontos diferentes dos feitos nesse planejamento para testar sua capacidade preditiva.
- De forma complementar, podem-se realizar testes de toxicidade (avaliada pela mortalidade de organismos padrão expostos à base), biodegradabilidade (em ambientes aeróbio e anaeróbio) e bioacumulação/bioconcentração (o coeficiente de partição octanol/água e o fator de bioconcentração) para avaliar se a base orgânica se adequa aos padrões exigidos pelos órgãos ambientais para utilização de fluidos de perfuração em campo.

## REFERÊNCIAS

- ABDUL HABIB N. S.; YUNUS R.; RASHID U.; TAUFIQ-YAP Y. H.; ABIDIN Z. Z.; SYAM A. M.; IRAWAN S. Transesterification reaction for synthesis of palm-based ethylhexyl ester and formulation as base oil for synthetic drilling fluid. **Journal of oleo science**, v.63, pp 497-506, 2014.
- AKINTOLA, S.; ORIJ, A. B.; MOMODU, M. Analysis of filtration properties of locally sourced base oil for the formulation of oil based drilling fluids. **Scientia Africana**, v. 13, n. 1, pp. 171–177, 2014.
- AMANULLAH, M. D.; MOHAMMED, H. H. **The recycling of waste vegetable oil for biodegradable and environment friendly OBM formulation**. Proceedings of 2nd Saudi Meeting on Oil and Natural Gas Exploration and Production Technologies, Dhahran, 2010.
- AMIN, R. A. M.; CLAPPER, D. K.; NORFLEET, J. E.; OTTO, M. J.; XIANG, T.; GOODSON, D.P.; GERRARD, D.P. **Joint development of an environmentally acceptable ester-based drilling fluid**. 2010. Proceedings of the Trinidad and Tobago Energy Resources Conference, Port of Spain, 2010.
- AMORIM, L. V. **Melhoria, proteção e recuperação da reologia de fluidos hidroargilosos para uso na perfuração de poços de petróleo**. 290 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos) – Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2003.
- ANAWE, P. A. L.; EFEOVBOKHAN, V. E.; AYOOLA, A. A.; AKPANOBONG, O. A. Investigating alternatives to diesel in oil based drilling mud formulations used in the oil industry. **Journal of Environment and Earth Science**, v. 4, n. 14, pp. 70–77, 2014.
- AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Resolução ANP nº 45. 25 de agosto de 2014**. Disponível em: <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)>. Acesso em 21/09/2016.
- ANTONIASSI, R. Métodos de avaliação da estabilidade oxidativa de óleos e gorduras. **Boletim do Centro de Pesquisa e Processamento de Alimentos**, Curitiba, v. 19, n. 2, pp. 353-380, 2001.
- APALEKE, A. S.; AL-MAJED, A.; HOSSAIN, M. E. **State of the art and future trend of drilling fluid: an experimental study**. Proceedings of SPE Latin American and Caribbean Petroleum Engineering Conference, Cidade do México, 2012.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **API RP 13B-1**: Recommended practice for field testing of water-based drilling fluids. Washington, 2014.
- AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE (API). **API RP 13B-2**: Recommended practice for field testing of oil-based drilling fluids. Washington, 2014.
- AZAR, J. J.; SAMUEL, G. R. **Drilling engineering**. 1<sup>st</sup> ed. Oklahoma: PennWell Publishing Company, 2007.
- BAKER H. **Drilling fluids reference manual**. Texas: Baker Hughes Press, 2006.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. F.; WALTERS, K. F. R. S. **An introduction to rheology**. 3<sup>rd</sup> ed. Amsterdam: Elsevier Publishers, 1993.

- BARRA, G. **Fundamentos de reologia de materiais poliméricos**. 2. Ed. Florianópolis: Ed. UFSC, 2004.
- BARROS NETO, B.; SCARMINIO, I.S.; BRUNS, R.E. **Planejamento e otimização de experimentos**. 2. ed. Campinas: Editora Unicamp, 2010.
- BECHER, P. **Emulsions: theory and practice**, 3<sup>rd</sup> ed., Oxford: Oxford University Press, 2001.
- BELEM, F. A. T. **Manual de operador de sonda de perfuração**. 2<sup>a</sup>. Ed., Rio de Janeiro: Petrobras, 2008.
- BNDES. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira**. Rio de Janeiro: Bain & Company Gas Energy, 2014.
- BOURGOYNE, A. T.; CHENEVERT, M. E.; MILLHEIM, K. K.; YOUNG, F. S. J. **Applied drilling engineering**. Richardson: SPE Textbook Series, 1991.
- CANDEIA, R. A. **Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias**. 132 f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2008.
- CARDOSO, R. A. **Evolução termo-tectônica da plataforma continental do estado do Rio de Janeiro**. Dissertação (Mestrado em Geofísica). Ministério da Ciência e Tecnologia, Observatório Nacional, Coordenação de Geofísica, Rio de Janeiro, 2007.
- CARVALHO, A. L. **Processamento de lamas de perfuração: Lamas a base de água e lamas a base de óleo**, 65f. Monografia – Programa de Recursos Humanos da ANP para o Setor Petróleo e Gás – PRH-ANP/MME/MCT, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2005.
- CASTRO, B. C. S. **Otimização das condições de transesterificação e caracterização dos rejeitos de óleo de fritura e de peixe para obtenção do biodiesel**. 119 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.
- CASTRO, H. F.; MENDES, A. A.; SANTOS, J. C.; AGUIAR, C. L. Modificação de óleos e gorduras por biotransformação. **Química Nova**, v. 27, n. 1, p. 146-156, 2004.
- CAVALCANTE, A. G.; ARGOLLO, R. M.; CARVALHO, H. S. Correção de dados de temperatura de fundo de poço (TFP). **Revista Brasileira de Geofísica**. v. 22, n.3, pp.233-243, 2004.
- CHIEZA, C. P. **Diagnósticos de problemas operacionais durante a perfuração de poços de petróleo**. 151f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.
- CLARK, R. K. Impact of environmental regulations on drilling-fluid technology. **Journal of Petroleum Technology**, v. 46, n. 9, p. 804-809, 1994.
- CUNHA, R. E. P. **Modelagem matemática de separação gravitacional de emulsões de petróleo**. 148f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos) – Universidade Tiradentes, Aracaju, 2007.
- CURI, R.; Pompéia, C.; MIYASAKA, C. K.; PROCOPIO, J. **Entendendo a Gordura: Os ácidos graxos**. Barueri: Editora Manole, 2002.

- DABDOUB, M. J.; BRONZEL J. L.; RAMPIN, M. A. Biodiesel: visão crítica do status atual e perspectivas na academia e na indústria. **Química Nova**, v. 32, n. 3, pp. 776-792, 2009.
- DAVISON, J. M.; JONES, M.; SHUCHART, C. E.; GERARD, C. Oil-based muds for reservoir drilling their performance and cleanuo characteristics. **SPE Drilling & Completion**, v. 16, n. 2, pp 127 – 134, 2001.
- DEALY, J. M.; WISSBRUM, K. F. **Melt rheology and its role in plastics processing**. New York: Kluwer Academic Publishers, 1999.
- DENARI, G. B.; CAVALHEIRO, E. T. G. **Princípios e aplicações de análise térmica**. 2ª. ed. São Carlos: Edusp, 2012.
- DJUVE, J.; YANG, X.; FJELLANGER, I. J.; SJOBLUM, J.; PELIZZETTI, E. Chemical destabilization of crude oil based emulsions and asphaltene stabilized emulsions. **Colloid and Polymer Science**, v. 279, p. 232-239, 2001.
- DOSUNMU, A.; OGUNRINDE, J. O. **Development of environmentally friendly oil based drilling mud using palm-oil and groundnut-oil**. Nigeria Annual International Conference and Exhibition. Nigéria: Society of petroleum engineers, 2010.
- DROZDOV, A. D. **Finite elasticity and viscoelasticity: a course in the nonlinear mechanics of solids**. Massachusettes: Word Scientific Publishing, 1996.
- DUTCOSKY, S. D. **Aditivos associados às características sensoriais**, 2000. Disponível em: [http://www.pucpr.br/educacao/academico/graduacao/cursos/ccet/engalimentos/ppt/aditi\\_vosensorial.ppt](http://www.pucpr.br/educacao/academico/graduacao/cursos/ccet/engalimentos/ppt/aditi_vosensorial.ppt), acesso em 10/07/2016 às 14h00.
- FADAIRO, A.; ANTHONY, A.; GBADEGESIN, A.; ESEOGHENE, O.; OYAKHIRE, A. **Environmental impact evaluation of a safe drilling mud**. Proceedings of SPE Middle East Health, Safety, Security and Environment Conference and Exhibition, Abu Dhabi, 2012a.
- FADAIRO, A.; FALODE, O.; AKO, C.; ADEYEMI A.; AMELOKO A.. Novel Formulation of Environmentally Friendly Oil Based Drilling Mud. **New Technologies in the Oil and Gas Industry**, Editora InTech, 2012b.
- FANN. **Model 35 viscometer instruction manual**. 16. ed. Houston: Fann Instrument Company, 2016.
- FANN. **Electrical stability tester, model 23E instruction manual**. Houston: Fann Instrument Company, 2012.
- FERRARI, R. A.; OLIVEIRA, V. S.; SCABIO, A. Biodiesel de soja — Taxa de conversão em ésteres etílicos, caracterização físico-química e consumo em gerador de energia. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 19-23, 2005.
- FERREIRA, D. F.; HONORATO, N. **Manual do operador de produção de petróleo e gás**. Campinas: Editora Komedi, 2011.
- FERREIRA, H. S. **Otimização do processo de organofilização de bentonitas visando seu uso em fluidos de perfuração não aquosos**. Tese (Doutorado em Engenharia de Processos), Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2009.
- FIALHO, P. F. **Cascalho de perfuração de poços de petróleo e gás: Estudo do potencial de aplicação em concreto**. 217f. Dissertação (Mestrado em Engenharia

Civil) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil, Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2012.

FINK, J. K. **Petroleum Engineer's Guide to Oil Field Chemicals and Fluids**. 2<sup>nd</sup>. ed. Boston: Gulf Professional Publishing, 2015.

FLORENCE, A. T.; ATTWOOD, D. **Princípios físico-químicos em farmácia**. 2<sup>a</sup>. Ed. São Paulo: Pharmabooks Editora, 2011.

FONSECA, T. U. **Fluidos de perfuração, reologia e hidráulica**, 1<sup>a</sup>. Ed. Salvador: Petrobras, 2012.

FRIEDHEIM, J. E.; CONN, H. L. **Second generation synthetic fluids in the North Sea: Are they better?** Proceedings of IADC/SPE Drilling Conference, New Orleans, 1996.

GHADGE, R; MONTANTE, G; PAGLIANTI, A; MAGELLI, FAJNER, D. Solids distribution and rising velocity of buoyant solid particles in a vessel stirred with multiple impellers. **Chemical Engineering Science**, v.63, p.5876-5882, 2008.

GALVÃO, L. P. F. D. C. **Avaliação termoanalítica da eficiência de antioxidantes na estabilidade oxidativa do biodiesel de mamona**, 161 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química; Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GARCIA, C. M. **Transesterificação de óleos vegetais**, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2006.

GENTIL, V. **Corrosão**. 6<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Editora LTC, 2011.

GOODWIN, J. W. **Colloids and Interfaces with Surfactants and Polymers – An Introduction**. England, John Wiley and Sons LTD, 2004.

GONÇALVES, J. T. **Apostila de fluidos não aquosos**, 2003. Disponível em: <<http://zip.net/bwnpm7>>, acesso em 10/07/2016 às 14h00.

GRAY, G. R.; DARLEY, H. **Fluidos de Perfuração e Completação**. 6<sup>a</sup>. ed. Oxford: Gulf Professional Publishing, 2014.

GUNSTONE. F. D. **The Chemistry of Oils and Fats: Sources, Composition, Properties and Uses**, 2<sup>nd</sup> ed. London: Wiley-Blackwell Publishing, 2009.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: fundamentals and applications to polymer science**. 2<sup>nd</sup> ed. London: John Wiley & Sons, 1999.

HEMPHIL, T. **Prediction of rheological behavior of ester-based drilling fluids under downhole conditions**. Proceeding of SPE International Petroleum Conference and Exhibition of Mexico. Villahermosa, 1996.

IONASHIRO, M. G. **Fundamentos da termogravimetria, análise térmica diferencial, calorimetria exploratória diferencial**. Araraquara: Giz editoria, 2004.

IIDA, P. H., **Estudo da formação de emulsões de petróleo na água do mar**. 85 f. Monografia (Especialização em Petróleo e Gás Natural) - Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2007.

ISMAIL, A. R.; ISMAIL, N. J.; JAAFAR, M. Z., Hassa, R. **The Application of Biodiesel as an Environmental Friendly Drilling Fluid to Drill Oil and Gas Wells**. Presented at the 5th Sriwijaya International Seminar on Energy and Environmental Science & Technology, Palembang, Indonesia, 2014.

- KAMIS, A.; ISMAIL A. R.; ISMAIL, I.; FOO, K. S. **Ester-bases drilling fluids toward improved filtration properties performance**. Proceedings of 2nd International Conference on Advances in Strategic Technologies, 2000.
- KNOTHE, G.; STEIDLEY, K. R. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel componentes. **Fuel**, v. 84, p. 1059-1065, 2005.
- KOKAL, S. Crude oil emulsions: a state of the art review. **Society of Petroleum Engineers Production & Facilities Journal**, v. 20, p. 5-13, 2005.
- KOKAL, S.; ARAMCO, S. **Petroleum Engineering Handbook**. 2<sup>nd</sup> ed. Austin: Society of Petroleum Engineers Publishing, 2007.
- KUMAR, M.S.; KERIHUEL, A.; BELLETTRE, J.; TAZEROUT, M. Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 2: Engine test analysis. **Fuel**, v. 85, p. 2646-2652, 2006.
- LEUNG, D. Y. C.; KOO, B. C. P.; GUO Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. **Bioresource Technology**, v. 97, p 250-256, 2006.
- LI, W.; ZHAO, X.; JI, Y.; PENG, H.; CHEN, B.; LIU, L.; HAN, X. Investigation of Biodiesel-Based Drilling Fluid, Part 1: Biodiesel Evaluation, Invert-Emulsion Properties, and Development of a Novel Emulsifier Package. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 22, pp 12, 2016a.
- LI, W.; ZHAO, X.; JI, Y.; PENG, H.; CHEN, B.; LIU, L.; HAN, X. Investigation of Biodiesel-Based Drilling Fluid, Part 1: Formulation Design, Rheological Study, and Laboratory Evaluation. **Society of Petroleum Engineers Journal**, v. 22, pp 15, 2016b.
- LIVI, C. P. **Fundamentos de Fenômenos de Transporte**: Um Texto para Cursos Básicos, 2<sup>a</sup> Edição, Rio de Janeiro: LTC, 2012.
- LÔBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. D. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e Métodos Análiticos. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.
- MA, F.; CLEMENTS, L. D.; HANNA, M. A. Biodiesel fuel from animal fat. Ancillary studies on transesterification of beef tallow. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v.37, p. 3768-3771, 1998.
- MACHADO, J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos**: Ênfase na indústria do petróleo. Rio de Janeiro: Interciência, 2002.
- MAGALHÃES S. C.; CALÇADA L. A.; SCHEID C. M.; ALMEIDA H.; WALDMANN A. T. A. Improving drilling performance with continuous online measurements of electrical stability and conductivity in oil based drilling fluids. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 146, pp 369 – 379, 2016.
- MATOS, J. R.; MERCURI, L.; BARROS, G. Análise térmica aplicada a fármacos e medicamentos. **Biofarmacotécnica**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2009.
- MATOS, P. R. R. D. **Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes**. **Brasília**. Dissertação (Mestrado em Química), Instituto de Química - Universidade de Brasília, Brasília, 2011.
- MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification - a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

METROHM. **873 Biodiesel rancimat manual**. Herisau: Metrohm, 2009.

MEWIS, J.; WAGNER, N.J. Thixotropy. **Advances in Colloid and Interface Science Journal**, v.147–148, pp 214 – 227, 2009.

MIRHOSSEIN, H.; PING TAN, C.; HAMIDB, N.; YUSOF, S. Modeling the relationship between the main emulsion components and stability, viscosity, fluid behavior, zeta potential, and electrophoretic mobility of orange beverage emulsion using response surface methodology. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, v. 55, pp 7659 – 7666, 2007.

MI SWACO, **Drilling Fluids Engineering Manual**. 2<sup>nd</sup> ed., Houston: Schlumberger Press, 2008.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. D. **Análise Térmica de Materiais**. 1a. ed. São Paulo: Editora Artliber, 2009.

MYERS, D. **Surfaces, Interfaces, and Colloids: Principles and Applications**. 2<sup>nd</sup> Edition, USA, John Wiley and Sons Inc., 1999.

McCLEMENTS D.J.; DECKER, E. A. **Fennema's Food chemistry**, 4<sup>th</sup> ed. New York: CRC Press, 2007.

NAZ, S.; SHEIKH, H.; SIDDIQI, R.; SAYEED, S.A. Oxidative stability of olive, corn and soybean oil under different conditions. **Journal of Food Chemistry**, v.88, p.253-259, 2004.

OKORIE E. A.; OKON A. N.; UDOH F. U. A Comparative Study of Diesel Oil and Soybean Oil as Oil-Based Drilling Mud. **Journal of Petroleum Engineering**, v. 2015, pp 1 – 10, 2015.

OLIVEIRA, M. F. S. **Avaliação dos inibidores no controle do inchamento dos argilominerais utilizando difração de raios X**. 94f. Dissertação (Mestrado em Ciências em Engenharia Nuclear) – Faculdade de Ciências em Engenharia Nuclear, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

PAL, R.; YAN, Y.; MASLIYAH, J. Rheology of emulsions. In: SCHRAMM, L. L. (Ed.). **Emulsions: fundamentals and applications in the petroleum industry**, Advances in Chemistry Series, v. 231. Washington: ACS, p. 131-170, 2006.

PANISSET, C. M. A. **Novas alternativas para o sistema de separação sólido-líquido na perfuração de poços de petróleo: teste de uma unidade de VCS; busca do aumento de eficiência da operação de hidrociclonação; e tratamento da borra de centrifugação por micro-ondas**. Tese (Doutorado em Engenharia Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2014.

PASWAN, B. K.; JAIN, R.; SHARMA, S. K.; MAHTO, V.; SHARMA, V. P. Development of Jatropha oil-in-water emulsion drilling mud system. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 144, pp 10 - 18, 2016.

PATTIN, S. **Environmental impact of the offshore oil and gas industry**, 1. Ed., Eco Monitor Publishing, 1999.

PEREZ, G. R. de M. **Estudo da estabilidade elétrica de fluidos de emulsão inversa usados para perfuração de poços de petróleo**. Monografia. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008.

PETROBRAS. **Manual de Fluidos**. 1<sup>a</sup> ed. Rio de Janeiro: Petrobras, 2011.

PETROBRAS, **Teste piloto para tratamento ou fabricação de fluido: Norma PE-5EM-00480-H**, 2012.

PETROBRAS, **Projeto de Monitoramento de Fluidos e Cascalhos: Processo administrativo de fluidos de perfuração e complementares no. 02022.002330/08**, 2013.

PINTO, G. H. V. P. **Cinemática de Partículas em Fluidos de Viscosidade Variável com o Tempo e sua Aplicação na Construção de Poços de Petróleo: Avaliação durante Paradas Operacionais**. 111 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia do Petróleo), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008.

RANGEL, R. M. **Modelamento da eletrocoagulação aplicada ao tratamento de águas oleosas provenientes das indústrias extrativas**. 221f. Tese (Doutorado em Engenharia dos Materiais), Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

RAMOS, L. P.; DOMINGOS, A. K., KUCEK, K. T., WILHELM H. M. Biodiesel. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento**, v. 31, n. 1, pp 28-37, 2003.

RATKIEVICIUS, L. A. **Avaliação de argila modificada por tensoativo para aplicação em fluido de perfuração à base de óleo vegetal**. 81 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

RIBEIRO, M. G. **Geofísica de poço na delimitação do dano à formação produtora de petróleo causado pela invasão de lama de perfuração**. 94f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Reservatório e de Exploração) – Faculdade de Engenharia de Reservatório e de Exploração, Universidade Estadual do Norte Fluminense, Macaé, 2007.

RINALDI, R.; GARCIA, C.; MARCINIUK, L. L.; ROSSI, A. V. Synthesis of biodiesel: a contextualized experiment proposal for the general chemistry laboratory. **Química Nova**, v. 30, n. 5, pp 1374-1380, 2007.

ROCHA, L. A. S. **Projetos de poços de petróleo**. 2ª ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2009.

ROCHA, L. L. V. **Modelagem do reinício do escoamento de um fluido de perfuração tixotrópico**. 176f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais) — Departamento de pesquisa e pós-Graduação da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Curitiba, 2010.

SÁCHEZ, G.; LEON, N.; ESCLAPES, M.; GALINDO, I.; MARTINEZ, A.; BRUZUAL, J.; SIEGERT, I. **Environmentally safe oil-based fluids for drilling activities**. Proceedings of Exploration and Production Environmental Conference. Austin, 1999.

SALAGER, J. L. Emulsion phase inversion phenomena. In: SJOBLOM, J. (Ed.). **Emulsions and emulsion stability**. Boca Raton: CRC Press, 2006.

SALIM, V. A. **Desenvolvimento de uma metodologia usando a termogravimetria para avaliação da retenção de CO<sub>2</sub> em substrato sólido**. 112 f. Dissertação (Mestrado em Química) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal Fluminense, Niterói, 2005.

SANTOS, J. P. L. **Análise de modelos reológicos viscoelásticos através de formulações mistas em elementos finitos**. 123 f. Dissertação (Mestrado em

Ciências em Engenharia Civil) – Coordenação dos Programas de Pós-Graduação de Engenharia, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2008.

SANTOS, A. G. D. **Avaliação da Estabilidade Térmica e Oxidativa dos Biodiesel de Algodão, Girassol, Dende e Sebo Bovino**. 183 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2010.

SCHRAMM, G. **Reologia e reometria: fundamentos teóricos e práticos**. São Paulo: Artliber, 2006.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.

SCHWALBERT, M. P. **Simulação de Escoamentos Não Newtonianos Não Isotérmicos e sua Aplicação à Engenharia de Poços de Petróleo**, 210 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2013.

SHIMADZU. **Thermal Analysis Instruments 60 Series Shimadzu**. Kyoto: Shimadzu Corporation, 2012.

SHIROMA, P. H. **Estudo do comportamento reológico de suspensões aquosas de bentonita e CMC: influência da concentração do NaCl**. 114 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Departamento de Engenharia Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2012.

SILVA, J. D. F.; SILVA, Y. P.; PIATNICKI, M. S.; BÖCKEL, W. J.; MENDONÇA, C. R. B. Microemulsões: componentes, características, potencialidades em química de alimentos e outras aplicações. **Química Nova**, v. 38, n. 9, p. 1196-1206, 2015.

SILVA NETO, M. A. **Contribuição técnica de um sistema de emulsão inversa a base de óleo vegetais para fluidos de perfuração**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

SOARES, V. C.; LIMA, D. G.; RIBEIRO, E. B.; CARVALHO, D. A.; CARDOSO, E. C. V.; RASSI, F. A.; MUNDIM, K. C.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. Z. Diesel-like fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. **Journal of Analytical and applied pyrolysis**, v. 71, n. 2, p. 987-996, 2004.

SOUZA, G. S. **Caracterização das propriedades reológicas de dispersões com goma xantana e bentonita para fluidos de perfuração: influência de sais monovalentes, bivalentes e da temperatura**. 205 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2016.

STEFAN, P. **Manual de fluidos de perfuração**. 2<sup>a</sup>. ed. Salvador, 1991.

STEFFE, J. F. **Rheological methods in food process engineering**. 2<sup>nd</sup> ed. East Lansing: Freeman Press, 1996.

STREITWIESER, A.; HEATHCOCK, C. H.; KOSOWER, E. M. **Introduction to organic chemistry**, 4th ed. New York: MacMillan Publishing Co, 1998.

TAMBE, D. E.; SHARMA, M. M. Factors Controlling the Stability of Colloid-Stabilized Emulsions. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 157, n. 1, pp. 244 – 253, 1993.

TANNER, R. I. **Engineering rheology**. 2<sup>nd</sup> ed. New York: Oxford University Press, 2000.

THOMAS, J. E. **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2<sup>a</sup>. ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2004.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Analytic Methods for the Oil and Gas Extraction Point Source Category**. Washigton, 2011.

URIOSTE, D. **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta**. 107 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena. 2004.

VASQUES, C. T. **Reologia do suco de goiaba: efeito da diluição e do tamanho de partícula**. 66 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

YASSIN, A.; KAMIS, A.; MOHAMAD, O. A. **Formulation of an environmentally safe oil based drilling fluid**. Proceedings of Society of Petroleum Engineers Asia Pacific Conference, Perth, 1991.

YUSUP, S.; RADZLAN, R.; YUSUF, N. R.; KAMIL M.; RUZAIMAH N.; CHOK, C.; The effect of lime and primary emulsifier on the rheological behaviour of palm fatty acid distillate (PFAD) biodiesel – based drilling fluid. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 8, n. 5, pp 267-272, 2014.

ZAMITH, R.; SANTOS, E. M. **Atividades onshore no Brasil: regulação, políticas públicas e desenvolvimento social**. 1<sup>a</sup>. Ed. São Paulo: Editora Annablume, 2007.

## ANEXO A – PROPRIEDADES DO BODIESEL DE ALGODÃO



### PROPRIEDADES DO BODIESEL B100 DE ALGODÃO

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
Aspecto	NBR 16048	LII	LII	Não Aplicável
Massa específica a 20°C	ASTM D 4052	850 a 900	880,1	kg/m <sup>3</sup>
Viscosidade cinemática a 40°C	ASTM D 445	3,0 a 6,0	4,3	mm <sup>2</sup> /s
Teor de água	ASTM D 6304	200 máx.	190	mg/kg
Ponto de fulgor	ASTM D 93	100 min	158	°C
Teor de éster	EN 14103	96,5 min	98,6	% massa
Índice de acidez total*	ASTM D 664	0,50 máx	0,48	mg KOH/g
Estabilidade oxidação a 110°C*	EM 14112	8	8,7	h

\*Ensaio realizado no Laboratório de Tecnologias Alternativas (LTA) da UFS.

# ANEXO B – PROPIEDADES DO BIODIESEL DE MISTURA DE BIOMASSA



Número: 0009-15 G



CÓPIA

## CERTIFICADO DE ENSAIO

Produto: BIODIESEL B100

Código: 9AY

Local de Amostragem: TQ 5933001  
Data/ hora Amostragem: 09/01/2015 16 h 40 min  
Data/ hora Recebimento: 09/01/2015 17 h 00 min

Laboratório LCQ-UBC  
Endereço: Rod. Ba 522 km 11-Jabequara das Flores  
Candeias - Ba 43.813-300 - CP 131  
Telefone:(71)3176-3874/3751 Fax: (71)3176-3703

Característica	Método	Especificação	Resultado	Unidade
ASPECTO	NBR 16048	LII <sup>(1)</sup>	LII <sup>(2)</sup>	Não aplicável
MASSA ESPECÍFICA A 20 °C	ASTM D4052	850 a 900	878,6 <sup>(9)</sup>	kg/m³
VISCOSIDADE CINEMÁTICA A 40 °C	ASTM D445	3,0 a 6,0	4,290 <sup>(16)</sup>	mm²/s
TEOR DE ÁGUA	ASTM D6304	200 máx	199 <sup>(12)</sup>	mg/kg
CONTAMINAÇÃO TOTAL	EN 12662	24 máx	20,0 <sup>(3)</sup>	mg/kg
PONTO DE FULGOR	ASTM D93	100,0 mín	136,0 <sup>(11)</sup>	°C
TEOR DE ÉSTER	EN 14103	96,5 mín	97,3 <sup>(13)</sup>	% m/m
ENXOFRE TOTAL	ASTM D5453	10 máx	2,0 <sup>(4)</sup>	mg/kg
TEOR DE SÓDIO+ POTÁSSIO - Na+ K	NBR 15556	5 máx	3,1 <sup>(15)</sup>	mg/kg
TEOR DE CÁLCIO+MAGNÉSIO - Ca+Mg	NBR 15553	5 máx	1,7 <sup>(17)</sup>	mg/kg
TEOR DE FÓSFORO	NBR 15553	10 máx	1,7 <sup>(14)</sup>	mg/kg
PONTO DE ENTUPIMENTO	ASTM D6371	19 máx	6 <sup>(10)</sup>	°C
ÍNDICE DE ACIDEZ TOTAL	ASTM D664	0,50 máx	0,45 <sup>(7)</sup>	mg KOH/g
GLICERINA LIVRE	ASTM D6584	0,02 máx	0,010 <sup>(6)</sup>	% massa
GLICERINA TOTAL	ASTM D6584	0,25 máx	0,196 <sup>(21)</sup>	% massa
TEOR DE MONOGLICÉRIDOS	ASTM D6584	0,7 máx	0,700 <sup>(18)</sup>	% massa
TEOR DE DIGLICÉRIDOS	ASTM D6584	0,20 máx	0,030 <sup>(19)</sup>	% massa
TEOR DE TRIGLICÉRIDOS	ASTM D6584	0,20 máx	<-0,050 <sup>(20)</sup>	% massa
ÍNDICE DE IODO	EN 14111	Anotar	69 <sup>(8)</sup>	g de Iodo/100g
ESTABILIDADE OXIDAÇÃO A 110 °C	EN 14112	8 min	8,1 <sup>(5)</sup>	h

Data de Emissão: 10/01/2015 07 h 49 min

Página:

Os resultados deste Certificado de Ensaio referem-se à amostra acima especificada.

Original Assinado Por:

Responsável:

## ANEXO C – EQUACIONAMENTO VISCOSIMETRO FANN

A expressão do cálculo da tensão de cisalhamento para um dado fluido em estado estacionário em função da leitura da deflexão no viscosímetro Fann 35A é dada pela Equação C.1 (FANN, 2016):

$$\tau = \left( \frac{K}{2\pi r_1^2 H} \right) \theta \quad (\text{C.1})$$

Onde K é a constante da mola de torção,  $r_1$  é o raio do cilindro interno, H é a altura equivalente de imersão do cilindro no fluido e  $\theta$  é o ângulo de deflexão lido no aparelho.

De acordo com o manual do equipamento, a geometria mais comumente utilizada no campo é a denominada F1-B1, na qual F1 corresponde à tensão da mola ( $K = 3,87 \cdot 10^{-5}$  N.m/grau) e B1 corresponde ao raio interno do cilindro ( $r_1 = 1,7245 \cdot 10^{-2}$  m). A altura equivalente de imersão (H) é dada pela Equação (C.2):

$$H = h + h_e \quad (\text{C.2})$$

Onde h é a altura do cilindro, dada em metro e  $h_e$  é a altura equivalente aos efeitos de borda, também dada em metro. Considerando-se a geometria do equipamento e a análise em questão,  $h = 3,8 \cdot 10^{-2}$  m e  $h_e = 2,5 \cdot 10^{-3}$  m (valor assumido da literatura). Logo,  $H = 4,05 \cdot 10^{-2}$  m. Substituindo os valores obtidos, considerando a geometria do equipamento, na Equação (C.1), chega-se na Equação (C.3):

$$\tau = 0,51\theta \quad (\text{C.3})$$

Onde  $\tau$  é a tensão de cisalhamento dada em  $\text{N/m}^2$ .

Já para o cálculo da taxa de deformação na parede do cilindro interno, deve-se considerar a razão entre os raios dos cilindros externo e interno. Caso essa razão seja menor ou igual a 1,1, a taxa de cisalhamento é dada pela Equação (C.4):

$$\dot{\gamma} = \psi \left( \frac{2r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \right) \omega \quad (\text{C.4})$$

E  $\omega$  é dado por:

$$\omega = \frac{2\pi}{60} N \quad (\text{C.5})$$

Onde  $r_1$  e  $r_2$  são respectivamente os raios dos cilindros interno e externo, dados em metro;  $\omega$  é a velocidade angular do cilindro externo dada em rad/s;  $\psi$  é o fator de correção das taxas de cisalhamento para fluidos não newtonianos adimensional; e  $N$  é o número de rotações por minuto do cilindro externo, dada em rpm. O valor de  $\psi$  considera as razões entre os raios dos cilindros ( $\beta$ ) e o índice de comportamento,  $n$ , conforme a Equação (C.6):

$$\psi = \left( \frac{\beta^{2/n}}{n\beta^2} \right) \left( \frac{\beta^2 - 1}{\beta^{2/n} - 1} \right) \quad (\text{C.6})$$

Onde:

$$\beta = \frac{r_2}{r_1} \quad (\text{C.7})$$

Para o caso particular no qual o fluido é Newtoniano,  $n = 1$ , logo  $\psi = 1$ , e considerando a geometria R1-B1, onde R1 indica o raio do cilindro externo vale  $1,8415 \cdot 10^{-2}$  m:

$$\dot{\gamma} = \left( \frac{2r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \right) \omega = \left( \frac{4\pi}{60} \right) \left( \frac{r_2^2}{r_2^2 - r_1^2} \right) N = \left( \frac{4\pi}{60} \right) \left( \frac{(1,8415 \cdot 10^{-2})^2}{(1,8415 \cdot 10^{-2})^2 - (1,7245 \cdot 10^{-2})^2} \right) N$$

Logo

$$\dot{\gamma} = 1,703N \quad (\text{C.8})$$

Onde  $\dot{\gamma}$  é a taxa de cisalhamento ou de deformação, dada em  $s^{-1}$ .

Quando o fluido é não newtoniano, o valor da taxa de cisalhamento deve ser corrigido a partir do fator  $\psi$ . A maioria dos procedimentos padronizados internacionalmente sugere fazer essa correção sempre que o valor de  $\beta$  esteja na faixa de 1,0 a 1,1. Para a geometria do Fann utilizada, a razão entre os raios externo e interno ( $\beta$ ) assume o valor de aproximadamente 1,06986.

Partindo-se da definição de viscosidade aparente ( $\mu_a = \tau/\dot{\gamma}$ ) e utilizando-se a tensão de cisalhamento (Equação C.3) e a taxa de cisalhamento (Equação C.8), pode-se definir a viscosidade aparente encontrada no viscosímetro Fann:

$$\mu_a = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{0,51\theta}{1,703N} =$$

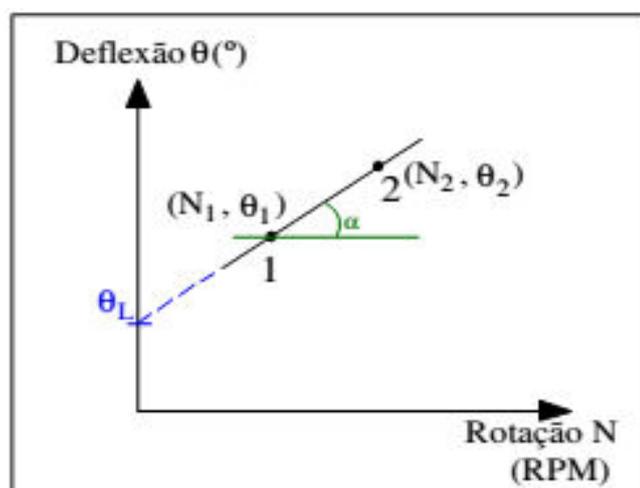
$$\mu_a = 0,3 \left( \frac{\theta}{N} \right) \quad (\text{C.9})$$

Onde  $\mu_a$  é a viscosidade aparente em Pa.s. Convertendo-se a viscosidade aparente para cP, que é a unidade usual para a indústria do petróleo, tem-se:

$$\mu_a = 300 \left( \frac{\theta}{N} \right) \quad (\text{C.9})$$

Para determinar a viscosidade plástica e o limite de escoamento para fluidos binghamianos, pode-se partir da representação de um fluido Binghamiano, testado no viscosímetro Fann, conforme Figura C-1

Figura C-1 – Reograma de um fluido Binghamiano obtido com viscosímetro Fann



Fonte: Machado (2002)

Conhecidos dois pontos quaisquer da reta apresentada na Figura C-1, a partir da relação trigonométrica e da Equação (C.9), tem-se:

$$\frac{\mu_p}{300} = \left( \frac{\theta_2 - \theta_1}{N_2 - N_1} \right) \quad (\text{C.10})$$

Para determinação da viscosidade plástica nas medidas convencionais citadas na norma API 13B (2014) de 300 e 600 RPM, amplamente utilizado nas atividades de campo, tem-se:

$$\frac{\mu_p}{300} = \left( \frac{\theta_{600} - \theta_{300}}{600 - 300} \right)$$

$$\mu_p = \theta_{600} - \theta_{300} \quad (\text{C.11})$$

Onde  $\mu_p$  é a viscosidade plástica em cP.

Para encontrar numa expressão analítica para  $\theta_L$ , que é a deflexão limite, em graus, para iniciar o fluxo contínuo do fluido Binghamiano, da Figura C-1, a partir da equação da reta formada por dois pontos quaisquer, 1( $N_1, \theta_1$ ) e 2( $N_2, \theta_2$ ), é possível a determinação da expressão analítica do limite de escoamento  $\tau_0$ , sendo este considerado a intersecção do prolongamento da reta formada pelos dois pontos e o eixo y. Sendo a equação geral da reta:

$$\theta = aN + \theta_0 \quad (\text{C.12})$$

O coeficiente angular é dado por:

$$a = \tan \alpha = \frac{\theta_2 - \theta_1}{N_2 - N_1} \quad (\text{C.13})$$

Então:

$$\theta = \left( \frac{\theta_2 - \theta_1}{N_2 - N_1} \right) N + \theta_0 \quad (\text{C.14})$$

Segundo Machado (2002), a igualdade  $\tau_0 = \theta_0$  é satisfeita para os trabalhos de rotina nos campos de petróleo. Utilizando-se a equação (C.14) e sendo  $\theta = \theta_1$  e  $N = N_1$ , temos:

$$\theta = \left( \frac{\theta_2 - \theta_1}{N_2 - N_1} \right) N + \theta_0$$

Cujo desenvolvimento gera a equação:

$$\tau_0 = \frac{N_2 \theta_1 - N_1 \theta_2}{N_2 - N_1} \quad (\text{C.15})$$

Para determinação do limite de escoamento nas medidas convencionais citadas na norma API 13B (2014) de 300 e 600 RPM, amplamente utilizado nas atividades de campo, tem-se:

$$\tau_0 = \frac{600\theta_{300} - 300\theta_{600}}{600 - 300} = 2\theta_{300} - \theta_{600} = \theta_{300} - (\theta_{600} - \theta_{300})$$

$$\tau_0 = \theta_{300} - \mu_p \quad (\text{C.16})$$

Onde  $\tau_0$  é a tensão limite de escoamento em lbf/100ft<sup>2</sup>.