

**UFRRJ
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA
TECNOLOGIA QUÍMICA**

DISSERTAÇÃO

**Estudo da dissolução de NaCl em fluidos de
perfuração a base de glicerina e água**

Laura Villela Pacheco

Maio, 2018



**UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**Estudo da dissolução de NaCl em fluidos de
perfuração a base de glicerina e água**

LAURA VILLELA PACHECO

Sob a Orientação de
Luís Américo Calçada

e Co-orientação de
Cláudia Miriam Scheid

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestra** em Engenharia Química, Área de Concentração em Tecnologia Química.

Seropédica, RJ
Maio de 2018

Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro
Biblioteca Central / Seção de Processamento Técnico

Ficha catalográfica elaborada
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

P116e Pacheco, Laura Villela, 1989-
Estudo da dissolução de NaCl em fluidos de
perfuração a base de glicerina e água / Laura Villela
Pacheco. - 2017.
88 f.: il.

Orientador: Luis Américo Calçada.
Coorientador: Cláudia Miram Scheid.
Dissertação (Mestrado). -- Universidade Federal
Rural do Rio de Janeiro, Programa de Pós Graduação em
Engenharia Química, 2017.

1. Glicerina. 2. Fluido de perfuração. 3.
Dissolução. I. Calçada, Luis Américo, 1966-, orient. II.
Scheid, Cláudia Miram, 1968-, coorient. III
Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro.
Programa de Pós Graduação em Engenharia Química. IV.
Título.

UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO RIO DE JANEIRO
INSTITUTO DE TECNOLOGIA
CURSO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

LAURA VILLELA PACHECO

Dissertação submetida como requisito parcial para a obtenção do grau de **Mestra em Engenharia Química**, no Curso de Pós-Graduação em Engenharia Química, área de Concentração em Tecnologia Química.

DISSERTAÇÃO APROVADA EM 10/05/2018

Luís Américo Calçada, D.Sc.; DEQ/UFRRJ
(Orientador)

Hélio Fernandes Machado Júnior, Ph.D.; DEQ/UFRRJ

Maria Alice Zarur Coelho, D.Sc.; DEB/UFRRJ

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus por me permitir chegar até aqui.

Agradeço à minha família, por sempre me apoiar e por me darem todo o suporte que precisei.

Agradeço ao meu marido, Carlos Carvalhal, por sempre me incentivar, por seu companheirismo, por estar ao meu lado o tempo todo (mesmo estando longe). Sem você não existiria esse trabalho.

Agradeço aos meus orientadores Luís Américo Calçada e Cláudia Miriam Scheid, pela oportunidade de trabalhar no LEF e por toda ajuda que me deram durante a realização deste trabalho.

Agradeço ao professor Hélio Júnior pelas contribuições dadas nos seminários e toda ajuda dada durante a interpretação dos resultados.

Agradeço ao

Agradeço aos amigos que fiz no LEF e aos amigos que fiz durante o mestrado, em especial à Aline, Anna, Bia, Bianca, Eduardo, Gabi, Kelly, Mônica, Raquel, Tamires e Theo. Obrigada!

Agradeço aos professores da banca pela atenção ao ler e estudar meu trabalho e pelas contribuições dadas.

Agradeço a todos que contribuíram de alguma forma para a realização deste trabalho.

RESUMO

PACHECO, Laura Villela. **Estudo da dissolução de NaCl em fluidos de perfuração a base de glicerina e água**, 2018. 72p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química, Tecnologia Química). Instituto de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

Um problema enfrentado na perfuração de poços de petróleo e gás na camada salina é a dissolução de sais no fluido de perfuração. Essa dissolução pode afetar as propriedades reológicas e físico-químicas dos fluidos, podendo prejudicar a perfuração. Nos últimos anos, muita atenção tem sido dada no que diz respeito às substâncias de elevada toxicidade utilizadas nos fluidos de perfuração e seu impacto ambiental. Estudos recentes na área de fluidos ambientalmente corretos utilizam a glicerina como base para formulação dos fluidos de perfuração. Com a busca crescente por fluidos menos agressivos ao meio ambiente, o uso da glicerina proveniente da produção de biodiesel, em substituição as n-parafinas normalmente utilizadas é de grande relevância pois atende aos requisitos técnicos, econômicos e ambientais além de ser uma alternativa sustentável. Este trabalho teve como objetivo o estudo da cinética de dissolução de NaCl em fluidos de perfuração contendo glicerina. O estudo foi realizado em quatro etapas: preparo dos fluidos, caracterização (dos sólidos, das glicerinas e dos fluidos formulados), experimentos de cinética e modelagem matemática. Para os testes de cinética, uma unidade experimental que simula um tanque de mistura perfeito com volume de 1 litro foi usada. A condutividade foi o método utilizado para avaliação da dissolução de NaCl *versus* tempo. Os resultados indicaram que a glicerina bruta apresentou viscosidade menor que a pura. A razão glicerina/água influencia na viscosidade dos fluidos preparados. O pH dos fluidos com a glicerina pura apresentou caráter ácido e as amostras preparadas com a glicerina bruta apresentaram caráter básico. O fluido preparado com a glicerina bruta apresentou muita espuma, evidenciando a presença do resíduo sabão enquanto que os fluidos preparados com a glicerina pura apresentaram algumas bolhas. Os testes de filtração mostraram que o processo é rápido, apresentando grandes volumes de filtrado, evidenciando a necessidade do uso de um aditivo controlador de filtrado. O coeficiente de transferência de massa foi estimado e os valores de coeficiente obtidos para a glicerina bruta foram inferiores aos valores obtidos para a glicerina pura, evidenciando um processo de dissolução mais lento.

Palavras-chave: glicerina, fluido de perfuração, dissolução.

ABSTRACT

PACHECO, Laura Villela. **Study on the dissolution kinetics of NaCl in glycerin and water based drilling fluids**, 2018. 72p. Thesis (Master of Science in Chemical Engineering, Chemical Technology). Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, Federal Rural University of Rio de Janeiro, Seropédica, RJ, 2017.

The drilling of oil wells in the pre-salt layer faces some challenges as the dissolution of salts in the drilling fluid. This dissolution can affect the rheological and physic-chemical properties of fluids and may prejudice the operations in these wells. In recent years, much attention has been given in respect of substances of high toxicity used in drilling fluids and their environmental impacts. Recent studies in the area of environmentally friendly fluids uses Glycerin as base for the formulation of drilling fluids. With the increasing research for less aggressive fluids, the use of Glycerin from biodiesel production, replacing the n-paraffin normally used is of great importance because it meets technical, economic and environmental requirements in addition to be a sustainable alternative. The aim of this work is the study of dissolution kinetics of NaCl in drilling fluids containing glycerin. The study was carried out in four steps, namely: preparation of fluids, characterization (of solids, glycerin and formulated fluids), kinetic experiments and mathematical modelling. For the kinetic tests, an experimental unit that simulates a perfect mixing tank with a volume of 1 L was used. The conductivity measurement was the method used to evaluate how NaCl dissolution occurs over time. The results indicated that the crude glycerin presented lower viscosity than pure. The glycerin/water ratio influences the viscosity of fluids. Pure glycerin presented acid pH and samples prepared with crude glycerin presented basic pH. The fluid prepared with crude glycerin presented a lot of foam, showing the presence of soap residue while fluids prepared with pure glycerin presented some bubbles. The filtration tests have shown that the process is fast, showing large amounts of filtrate, demonstrating the need of an additive. The mass transfer coefficient was estimated and the obtained coefficient values for crude glycerin were lower than those obtained for pure glycerin, evidencing a slower dissolution process.

Keywords: glycerin; drilling fluids; dissolution.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1. Fórmula estrutural da glicerina | 17 |
| Figura 2. Principais métodos de obtenção da glicerina | 18 |
| Figura 3. Mercado de glicerina..... | 19 |
| Figura 4. Broca de perfuração, jato de lama e região anular. | 21 |
| Figura 5. Depósitos globais de sais. | 29 |
| Figura 6. Área de exploração do pré-sal..... | 30 |
| Figura 7. Camadas pré sal. | 30 |
| Figura 8. Principais desafios encontrados na exploração do Pré-sal..... | 32 |
| Figura 9. Célula de dissolução. | 34 |
| Figura 10. Aparato experimental para determinação do coeficiente de liberação de massa das partículas suspensas em um fluxo líquido. | 35 |
| Figura 11. k em função da concentração da fase líquida..... | 38 |
| Figura 12. Diagrama esquemático da unidade de escoamento de sais | 38 |
| Figura 13. Fluxograma da metodologia adotada. | 42 |
| Figura 14. Picnômetro. | 43 |
| Figura 15. Analisador de partículas com difração a laser | 44 |
| Figura 16. Particle View V19..... | 44 |
| Figura 17. Teste de cloud point temperature. | 45 |
| Figura 18. pHmetro digital. | 46 |
| Figura 19. Balança de lama pressurizada. | 46 |
| Figura 20. Viscosímetro Fann 35 A | 47 |
| Figura 21. Reômetro Haake..... | 48 |
| Figura 22. Geometria de cilindros coaxiais..... | 49 |
| Figura 23. Célula HTHP..... | 50 |
| Figura 24. Agitador mecânico Fisatom. | 51 |
| Figura 25. Banho termostatizado Brookfield TC 550. | 51 |
| Figura 26. Condutivímetro SevenCompact..... | 52 |
| Figura 27. Visão global da unidade experimental. | 52 |
| Figura 28. Fluidos homogêneos após preparo. | 57 |
| Figura 29. Fluido 3* (50:50 preparado com glicerina bruta). | 57 |
| Figura 30. Análise granulométrica da calcita. | 58 |
| Figura 31. Imagens de partículas de NaCl capturadas no teste dinâmico de análise de imagem. | 59 |
| Figura 32. Aparecimento de gotas no teste de cloud point. Detalhe para a formação das gotas. | 60 |
| Figura 33. Densidade dos fluidos preparados com glicerina purificada, com e sem a adição de partículas de sal. | 62 |
| Figura 34. Gráfico de solubilidade dos fluidos. | 63 |
| Figura 35. Curva de fluxo para a glicerina pura. | 64 |
| Figura 36. Curva de fluxo para a glicerina bruta..... | 64 |
| Figura 37. Curva de fluxo da glicerina após adição de sal..... | 65 |
| Figura 38. Gráfico de viscosidade dos fluidos antes e após a adição de sal..... | 66 |
| Figura 39. Torta formada pelo fluido base glicerina. | 66 |
| Figura 40. Curva de calibração do fluido 2 (50:50 preparado com glicerina pura). | 67 |
| Figura 41. Curva de calibração fluido 3* (50:50 preparado com glicerina bruta). | 68 |
| Figura 42. Gráfico concentração versus tempo em 2000 rpm para diferentes quantidades de sal dissolvido, a 25 °C. | 69 |

| | |
|--|----|
| Figura 43. Gráfico concentração versus tempo em 1400 rpm para diferentes quantidades de sal dissolvido, a 25 °C. | 69 |
| Figura 44. Gráfico concentração versus tempo em 500 rpm para diferentes quantidades de sal dissolvido, a 25 °C..... | 70 |
| Figura 45. Perfil concentração versus tempo para o fluido 3* em 1400 rpm variando a concentração de sal dissolvido. | 71 |
| Figura 46. Perfis de concentração versus tempo para a condição de saturação. | 71 |
| Figura 47. Perfis de concentração versus tempo para a condição de 2/3 do valor de saturação. | 72 |
| Figura 48. Perfis de concentração versus tempo para a condição de 1/3 do valor de saturação. | 72 |
| Figura 49. Perfil concentração versus tempo para a condição de 126,7 g/L a 2000 rpm, com os dados experimentais e modelo. | 75 |
| Figura 50. Perfil de concentração versus tempo para a condição de 126,7 g/L a 1400 rpm, com os dados experimentais e modelo. | 76 |
| Figura 51. Perfil de concentração versus tempo para a condição de 126,7 g/L a 500 rpm, com os dados experimentais e modelo. | 76 |
| Figura 52. Perfis de diâmetro médio versus tempo para a glicerina pura, com diferentes quantidades de sal dissolvido. | 77 |
| Figura 53. Perfis de diâmetro médio versus tempo para a glicerina bruta, com diferentes quantidades de sal dissolvido. | 78 |
| Figura 54. Comparação entre os diâmetros médios versus tempo para a glicerina pura e bruta. | 78 |
| Figura 55. Perfis de fração volumétrica versus tempo para diferentes quantidades de sal dissolvido..... | 79 |
| Figura 56. Perfis de fração volumétrica versus tempo para diferentes quantidades de sal dissolvido..... | 79 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1. Propriedades do glicerol. | 17 |
| Tabela 2. Principais modelos reológicos. | 24 |
| Tabela 3. Principais trabalhos sobre o uso de óleos vegetais para formulação de fluidos de perfuração ambientalmente corretos. | 27 |
| Tabela 4. Classificação dos fluidos não aquosos. | 29 |
| Tabela 5. Principais constituintes da água do mar. | 31 |
| Tabela 6. Taxa de dissolução de NaCl e KCl (10^3 cm/s) em água pura para diferentes temperaturas. | 34 |
| Tabela 7. Valores dos coeficientes de liberação de massa (k) para diversos sais estudados. ... | 36 |
| Tabela 8. Comparação do coeficiente global para os trabalhos anteriores. | 40 |
| Tabela 9. Composição dos fluidos preparados. | 42 |
| Tabela 10. Constantes do viscosímetro Fann 35A. | 48 |
| Tabela 11. Dados do meio filtrante. | 50 |
| Tabela 12. Dimensões de projeto para o sistema de agitação. | 51 |
| Tabela 13: Condições experimentais do teste de cinética. | 53 |
| Tabela 14. Variáveis utilizadas no modelo a $25\text{ }^\circ\text{C}$ | 56 |
| Tabela 15. Valores de diâmetro médio fornecidos pelo programa. | 58 |
| Tabela 16. Resultados do teste de cloud point em função da temperatura. | 60 |
| Tabela 17. Valores de pH para os fluidos formulados. | 61 |
| Tabela 18. Densidade dos fluidos antes e após adição de partículas de sal. | 62 |
| Tabela 19. Valores de massa de sal dissolvida a $25\text{ }^\circ\text{C}$ | 63 |
| Tabela 20. Viscosidade dos fluidos antes e após a adição de sal. | 65 |
| Tabela 21. Resultados obtidos com a curva de calibração dos fluidos avaliados. | 68 |
| Tabela 22. Valores estimados para os coeficientes de transferência de massa. | 73 |
| Tabela 23. Comparação do valor de k com trabalhos anteriores. | 74 |

NOMENCLATURA

| | | |
|--------------------|--|--------------|
| a | Área interfacial de transferência de massa das partículas de sal | (m^{-1}) |
| A | Área total de transferência de massa | (m^2) |
| A_p | Área superficial para uma população de sólidos | (m^2) |
| C | Concentração instantânea de NaCl no fluido | (kg/m^3) |
| C_A | Concentração do soluto A | (kg/m^3) |
| $C_{A\infty}$ | Concentração do soluto A no meio líquido | (kg/m^3) |
| C_0 | Concentração inicial de NaCl no fluido | (kg/m^3) |
| C^* | Concentração de saturação de NaCl no fluido | (kg/m^3) |
| $\overline{D_p}$ | Diâmetro médio de Sauter | (m) |
| d_p | Diâmetro médio das partículas de sal | (m) |
| d_{p0} | Diâmetro médio inicial das partículas de sal | (m) |
| D_{AB} | Coefficiente de difusão | (m^2/s) |
| K | Coefficiente convectivo de transferência de massa | (m/s) |
| k_t | Coefficiente de transferência de massa | (m/s) |
| m_p | Massa total da população de partículas | (kg) |
| m_{Cl^-} | Massa de Cl^- | (kg) |
| m_{Na^+} | Massa de Na^+ | (kg) |
| m_{sal} | Massa de sal | (kg) |
| $NaCl$ | Cloreto de sódio | |
| N | Número de rotações do impelidor | |
| $N_{A,z}$ | Fluxo molar do soluto A na direção z | (mol/m^2s) |
| N_p | Número de partículas da população | |
| R | Resistência à convecção mássica | |
| RPM | Medida de rotações/min | |
| t | Tempo | (s) |
| T | Temperatura | (K) |
| V | Volume de solução | (m^3) |
| \bar{v}_z | Velocidade média de escoamento | (m/s) |
| x | Fração mássica de sal | |
| ε_s | Fração volumétrica de partículas de sal | |
| ε_{s0} | Fração volumétrica inicial de partículas de sal | |
| ϕ | Esfericidade das partículas | |
| ρ_s | Massa específica do cloreto de sódio | (kg/m^3) |
| δ | Coefficiente da camada limite | |
| μm | Medida de distância micrômetro | |
| API | American Petroleum Institute | |
| IOGP | International Organization of Gas Producers | |
| λ | Taxa de deformação | (s^{-1}) |
| μ | Viscosidade dinâmica | $(Pa.s)$ |
| μ_∞ | Viscosidade limite | $(Pa.s)$ |
| μ_p | Viscosidade plástica | $(Pa.s)$ |
| M | Índice de consistência | $(Pa.s^n)$ |
| N | Índice de comportamento | (adm) |

| | | |
|------------|------------------------|--------|
| τ | Tensão de cisalhamento | (Pa) |
| μ | Viscosidade | (Pa.s) |
| μ_{ap} | Viscosidade aparente | (Pa.s) |
| τ_0 | Limite de escoamento | (Pa) |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO I..... | 15 |
| 1 INTRODUÇÃO | 15 |
| 1.1 Estrutura do Trabalho | 16 |
| CAPÍTULO II..... | 17 |
| 2 REVISÃO DA LITERATURA..... | 17 |
| 2.1 Glicerina..... | 17 |
| 2.1.1 Caracterização da Glicerina | 20 |
| 2.2 Fluidos de perfuração..... | 20 |
| 2.2.1 Considerações iniciais..... | 20 |
| 2.2.2 Definição dos fluidos de perfuração..... | 21 |
| 2.2.3 Características do Fluido de Perfuração | 22 |
| 2.2.4 Classificação dos Fluidos de Perfuração | 22 |
| 2.2.4.1 Fluidos à Base de Água | 22 |
| 2.2.4.2 Fluidos à Base de Óleo | 23 |
| 2.2.4.3 Fluidos à Base de Ar (gás)..... | 23 |
| 2.2.5 Propriedades do Fluido de Perfuração..... | 23 |
| 2.2.6 Reologia | 24 |
| 2.3 Fluidos ambientalmente corretos | 25 |
| 2.4 Aspectos ambientais do fluido de perfuração | 26 |
| 2.4.1 Impacto ambiental..... | 28 |
| 2.5 Pré-sal | 29 |
| 2.5.1 Pré-sal no Brasil..... | 30 |
| 2.5.2 Desafios pré-sal | 31 |
| 2.6 Dissolução de sais..... | 33 |
| 2.6.1 Transferência de massa..... | 33 |
| 2.6.2 Coeficiente convectivo de transferência de massa..... | 33 |
| 2.6.3 Cinética de dissolução de sais | 34 |
| CAPÍTULO III | 41 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 41 |
| 3.1 Preparo dos fluidos | 42 |
| 3.2 Caracterização dos sólidos, das glicerinas e dos fluidos preparados | 43 |
| 3.2.1 Picnometria..... | 43 |
| 3.2.2 Análise granulométrica | 43 |
| a) Carbonato de cálcio (CaCO ₃) | 43 |
| b) Cloreto de sódio (NaCl)..... | 44 |
| 3.2.3 Teor de metanol e H ₂ O | 45 |

| | | |
|-------------------|---|----|
| 3.2.4 | <i>Cloud Point Temperature</i> | 45 |
| 3.2.5 | pH | 45 |
| 3.2.6 | Densidade | 46 |
| 3.2.7 | Solubilidade | 47 |
| 3.2.8 | Testes de reologia | 47 |
| 3.2.9 | Testes de filtração | 49 |
| 3.3 | Testes de cinética | 50 |
| 3.3.1 | Curva de calibração | 52 |
| 3.3.2 | Testes de bancada | 52 |
| 3.4 | Modelagem matemática | 53 |
| 3.4.1 | Variáveis do processo | 55 |
| CAPÍTULO IV | | 57 |
| 4 | RESULTADOS E DISCUSSÃO | 57 |
| 4.1 | Preparo dos fluidos | 57 |
| 4.2 | Caracterização dos sólidos, da glicerina e dos fluidos preparados | 58 |
| 4.2.1 | Picnometria | 58 |
| 4.2.2 | Análise granulométrica | 58 |
| a) | Carbonato de cálcio (CaCO ₃) | 58 |
| b) | Sal (NaCl) | 58 |
| 4.2.3 | Teor de metanol e água | 59 |
| 4.2.4 | <i>Cloud point</i> | 59 |
| 4.2.5 | pH | 60 |
| 4.2.6 | Densidade | 61 |
| 4.2.7 | Solubilidade de sal no fluido | 62 |
| 4.2.8 | Reologia | 63 |
| 4.2.9 | Filtração | 66 |
| 4.3 | Testes de Cinética | 67 |
| 4.3.1 | Curva de calibração | 67 |
| 4.3.2 | Perfis de concentração <i>versus</i> tempo | 68 |
| | Glicerina pura | 68 |
| | Glicerina bruta | 70 |
| 4.3.2.1 | Perfis de concentração <i>versus</i> tempo – Efeito da agitação | 71 |
| | Glicerina pura | 71 |
| 4.3.3 | Coefficiente de transferência de massa | 73 |
| 4.3.4 | Simulações | 75 |
| | Resultados experimentais e estimados | 75 |
| | Diâmetro médio em função do tempo | 77 |

| | |
|--|----|
| Fração volumétrica dos sólidos..... | 78 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 80 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS | 82 |
| 7 REFERÊNCIAS | 83 |

CAPÍTULO I

1 INTRODUÇÃO

Com a necessidade de extração de hidrocarbonetos em ambientes cada vez mais desafiadores, é necessário o desenvolvimento de tecnologias que atendam essas novas demandas decorrentes da perfuração de poços de geometria complexa, em diferentes tipos de formações, que envolvam trechos com alta inclinação ou horizontais de alto afastamento. Assim, é fundamental o desenvolvimento de novos fluidos de perfuração que atendam as demandas técnicas, econômicas e ambientais.

Fluidos de perfuração podem ser definidos como fluidos que auxiliam o processo de perfuração. Caracterizam-se por dispersões complexas de sólidos, líquidos e gases, normalmente constituídos de duas fases: uma contínua e outra dispersa, cuja complexidade depende das substâncias utilizadas e das propriedades requeridas (THOMAS, 2001).

As crescentes restrições ambientais fizeram com que a indústria do petróleo abandonasse o uso do óleo diesel nos anos 80 e viabilizasse o uso de óleos refinados menos tóxicos. Inicialmente, utilizou-se óleos minerais que eram menos tóxicos que o diesel, devido a menor concentração de hidrocarbonetos aromáticos presentes em sua cadeia. Apesar desses óleos serem menos tóxicos, eles não eram totalmente aceitos por órgãos ambientais, principalmente em áreas ambientalmente sensíveis (MACEDO, 2014).

Fluidos ambientalmente corretos têm sido desenvolvidos desde a década de 90. Esses fluidos apresentam baixa toxicidade, fácil degradação e pouco ou quase nenhum efeito nocivo ao meio ambiente (SHUIXIANG *et al.*, 2011).

O rápido desenvolvimento da produção de biodiesel afetou diretamente a oferta de glicerina no mercado. O biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres de cadeia carboxílicas longas, proveniente de diversas fontes renováveis como óleos vegetais, gorduras animal e/ou residual (CANDEIA, 2008). Estima-se que a glicerina corresponda a cerca de 10 % da produção do biodiesel (MOTA, 2009).

Segundo o Ministério de Minas e Energia (2018), em dezembro de 2017 foi aprovada a lei de adição de 10 % de biodiesel ao diesel vendido ao consumidor final. Com isso, a estimativa de consumo de biodiesel para o ano de 2018 é de cerca de 5,3 bilhões de litros, o que significa um volume de aproximadamente 500 milhões de litros de glicerina.

O uso do resíduo glicerina como base para formulação de fluidos de perfuração em substituição as n-parafinas normalmente utilizadas, atende aos requisitos técnicos, econômicos e ambientais, além de ser uma alternativa sustentável. Foram encontrados poucos trabalhos na literatura que estudam o uso da glicerina como base para formulação dos fluidos de perfuração. Normalmente, a glicerina é utilizada como aditivo em fluidos de perfuração de base aquosa pois atua aumentando a viscosidade do fluido a baixas taxas de cisalhamento, reduzindo assim o uso de goma xantana, polímero de alto custo normalmente utilizado (POMERLEAU, 2009; SANTANA *et al.*, 2014).

O pré-sal é um grande reservatório de petróleo e gás natural localizado nas bacias de Santos, Campos e Espírito Santo. Seus poços localizam-se abaixo de uma camada de sal que pode chegar até 3 mil metros de espessura (PETROBRAS, 2014). A perfuração em camadas salinas exige o desenvolvimento de tecnologias e procedimentos operacionais que tornem a operação segura e viável. Um dos principais problemas enfrentados na perfuração de tais camadas é que durante a perfuração, cascalhos de sal são gerados e invadem a região anular. Esses cascalhos são transportados até a superfície e tendem a se dissolver no fluido de

perfuração. Essa dissolução, além de alterar as propriedades físico-químicas e reológicas do fluido, pode causar o alargamento das paredes do poço (SILVA, 2003).

Tendo em vista os possíveis impactos que a dissolução pode causar durante a perfuração, este trabalho teve como objetivo o estudo da cinética de dissolução de NaCl em fluidos de perfuração menos agressivos ao meio ambiente, constituídos por água e glicerina. Na literatura é possível encontrar trabalhos sobre a dissolução de partículas de sal em salmoura. No entanto, não foram encontrados trabalhos na literatura que avaliem a dissolução de partículas salinas em fluidos contendo glicerina em sua formulação, bem como valores de referência para o coeficiente de transferência de massa para esses fluidos.

Foram estudados dois tipos de glicerina, a glicerina pura e a bruta. O desenvolvimento experimental compreendeu as seguintes etapas: preparo dos fluidos, caracterização (dos sólidos, das gliceras e dos fluidos preparados), estudo da cinética de dissolução de NaCl e modelagem matemática para estimação do coeficiente de transferência de massa. O fluido estudado nos testes de filtração e cinética foi o 50:50, por ser uma razão glicerina/água já utilizada em fluidos de perfuração. O coeficiente de transferência de massa foi estimado em função das condições experimentais e foi utilizado para ajustar o modelo. Foram feitas simulações do diâmetro médio das partículas e perfis de fração volumétrica dos sólidos em função do tempo.

1.1 Estrutura do Trabalho

Apresenta-se nesta seção a organização do trabalho.

- i. No Capítulo 1, “Introdução”, apresenta-se uma rápida introdução ao tema deste trabalho;
- ii. No Capítulo 2, “Revisão Bibliográfica”, apresenta-se uma revisão bibliográfica detalhada de trabalhos técnicos e científicos, que estão diretamente relacionados ao tema deste trabalho;
- iii. No Capítulo 3, “Materiais e Métodos”, apresentam-se as matérias primas utilizadas, a descrição dos equipamentos e a metodologia científica que foi utilizada no desenvolvimento deste trabalho;
- iv. No Capítulo 4, “Resultados e Discussões”, apresentam-se os resultados obtidos e as análises desenvolvidas;
- v. No Capítulo 5, “Conclusões”, apresentam-se as conclusões.
- vi. No Capítulo 6, “Sugestões para trabalhos futuros”; apresentam-se as sugestões para trabalhos futuros;
- vii. No Capítulo 7, “Referências Bibliográficas”, apresentam-se as referências bibliográficas utilizadas.

CAPÍTULO II

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Glicerina

O termo glicerina refere-se ao produto glicerol na forma comercial, com pureza superior a 95% (APPLEBY, 2006). O glicerol é um líquido incolor e inodoro, higroscópico, com densidade igual a 1,26 g/cm³ a 25 °C, pertence a função orgânica álcool e possui massa molar igual a 92 g/mol (PERRY, GREEN e MALONEY, 1997). Apresenta-se como uma substância viscosa, de caráter ácido, solúvel em água e etanol e insolúvel em solventes orgânicos como benzeno e triclorometano (UMPIERRE, 2013). Uma lista de propriedades físicas e químicas do glicerol, é mostrada na Tabela 1.

Tabela 1. Propriedades do glicerol.

| Propriedades | Valor/Expressão |
|-------------------------------|--|
| Fórmula química | CH ₂ OH-CHOH-CH ₂ OH |
| Peso molecular | 92,09 g.mol ⁻¹ |
| Densidade (25 °C) | 1,262 g.cm ⁻³ |
| Viscosidade (20 °C) | 1410 mPa |
| pH (solução) | Neutro |
| Ponto de fusão | 18 °C |
| Ponto de ebulição (101,3 kPa) | 290 °C |
| Tensão superficial | 63,4x10 ⁻³ N.m ⁻¹ |

Fonte: Adaptado de Perry, Green e Maloney, 1997).

O glicerol está presente em óleos e gorduras de origem animal e vegetal ligados a moléculas de ácidos graxos, para a formação da molécula de triacilglicerol. Está presente também nas membranas celulares de animais e vegetais, na forma de fosfolipídios (FERRARI *et al.*, 2005). Possui 3 grupos hidroxilas hidrofílicos, como mostrado na Figura 1, que são responsáveis pela sua solubilidade em água e natureza higroscópica. A molécula apresenta grande flexibilidade por apresentar ligações químicas entre átomos de carbono com hibridização sp³ (PAGLIARO e ROSSI, 2008; SOLOMONS e FRHYLE, 2009).

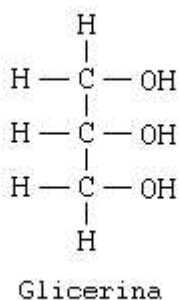


Figura 1. Fórmula estrutural da glicerina (Fonte: Braga, 2011).

Segundo Appleby (2006), os principais métodos de obtenção da glicerina são:

- Como subproduto do processo de saponificação de triglicerídeos para produção de sabões, com hidróxido de sódio ou de potássio;
- A partir da reação de hidrólise para obtenção de ácidos graxos;
- Como subproduto da reação de transesterificação para produção de biodiesel.

A Figura 2 apresenta o esquema de produção de glicerina a partir dos principais métodos.

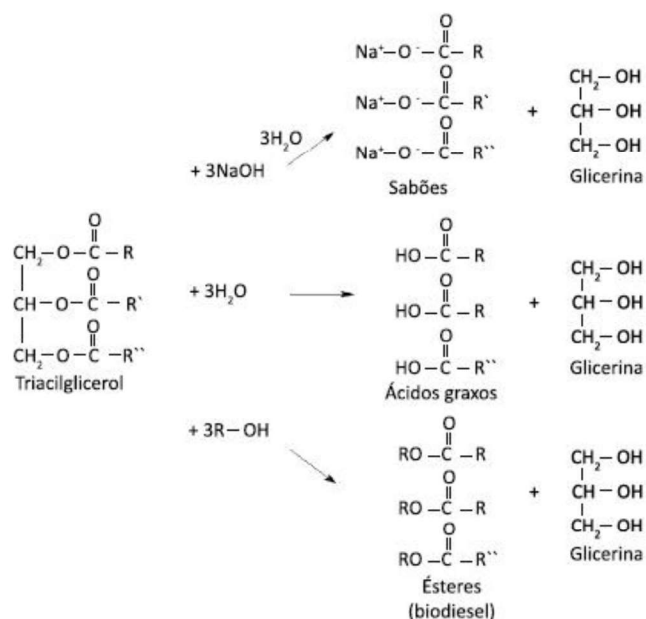


Figura 2. Principais métodos de obtenção da glicerina (Fonte: Cunha, 2015).

A glicerina obtida via reação de saponificação e/ou hidrólise, apresenta um maior grau de pureza se comparada a glicerina obtida a partir da transesterificação de ácidos graxos (biodiesel), com 65 – 70 % de glicerol e aproximadamente 30 % de impurezas como sabão, álcool (metanol ou etanol), mono e diacilglicerol, oligômeros de glicerol, polímeros e água (OOI *et al.*, 2004; RIVALDI, 2007).

A principal fonte para produção de biodiesel no Brasil é a soja, porém, a produção para o combustível é o quarto produto, atrás do grão de exportação, seguido do farelo e óleo de cozinha. A soja representa 82 % da produção do biodiesel no Brasil, a gordura bovina representa 16 % e o restante corresponde a outras oleaginosas (APROBIO, 2015).

O rápido desenvolvimento da produção de biodiesel no Brasil, impulsionado pelo incremento progressivo de sua composição na participação do diesel comercial, afetou diretamente a oferta de glicerina no mercado (MOTA, 2009).

O Governo Federal decretou em 2008 o uso de uma porcentagem do biodiesel no combustível comercializado. Desde 2008, utiliza-se o B2, combustível (diesel) com 2 % de biodiesel. Em 2010 este percentual aumentou para 5 %, o chamado B5. E mais recentemente, já se utiliza o B20 em algumas capitais do país. O uso do B20, pode reduzir até 20 % da emissão de material particulado, reduzindo assim cerca de 37,5 toneladas de particulado na atmosfera/ano (TEIXEIRA, 2014; UBRABIO 2015).

Estima-se que cerca de 10 % da produção do biodiesel corresponda a produção da glicerina. Na verdade, o subproduto do biodiesel é uma mistura de glicerol, sabões, álcool (metanol ou etanol a depender da via utilizada), água, sais e materiais graxos (BRAGA, 2011). A produção do biodiesel requer o uso de catalisadores (ácido ou básico), que permanecem na glicerina produzida. Os catalisadores básicos levam a uma reação mais rápida, os mais comuns

são o hidróxido de potássio e sódio, sendo este o que leva a uma maior eficiência. Os catalisadores ácidos não são muito utilizados, pois se misturados a óleos vegetais, podem reagir formando sabões. Portanto para que a glicerina seja apropriada para o mercado, ela deve passar por uma etapa de purificação onerosa.

Segundo a Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural (2017), foram gerados 341,9 mil m³ de glicerina no ano de 2016, 1,4 % a menos que a produção em 2015. A maior produção de glicerina se deu na Região Centro Oeste (42,1 %), seguida das Regiões Sul (41,6 %), Nordeste (7,7 %), Sudeste (7,3 %) e Norte (1,3 %).

Não existe uma legislação específica para o descarte da glicerina. Se não for encontrado uma solução, o aspecto ecológico do biodiesel ficará ameaçado (DAUREA, 2010). O descarte irregular da glicerina gera graves problemas ambientais. Se descartado em rios, provoca um consumo excessivo de oxigênio, causando desequilíbrio na população aquática. Um dos problemas relacionados à queima da glicerina é a elevada temperatura que precisa ser atingida (1.200 °C) para evitar a formação de acroleína, substância cancerígena que é formada entre 200 e 300 °C. Ao mesmo tempo, a glicerina possui muitos sais, que quando queimados tendem a ficar nos fundos das caldeiras causando problemas graves de corrosão. Isso faz com que a queima da glicerina seja extremamente cara e perigosa.

Atualmente, a glicerina é utilizada em diversos setores da indústria. A Figura 3 apresenta um gráfico do mercado atual de glicerina, evidenciando a predominância dos mercados de cosméticos, saboaria, fármacos e alimentos e bebidas.

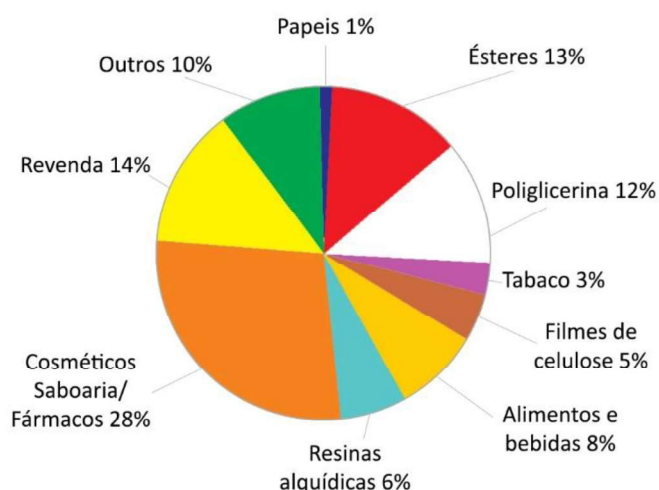


Figura 3. Mercado de glicerina (Fonte: MOTA, 2009).

Na indústria de cosméticos, a glicerina pode ser utilizada para a fabricação de maquiagens, creme hidratantes, pastas de dentes e desodorantes, enquanto que na indústria de alimentos e bebidas, a glicerina pode ser utilizada na fabricação de balas, refrigerantes e doces. Na indústria de fármacos, ela pode ser utilizada para a fabricação de xaropes, pomadas entre outros (SANTOS, 2009).

Apesar das diferentes opções de utilização da glicerina, a quantidade que o mercado consegue absorver não consegue ultrapassar a quantidade de glicerina formada como subproduto da produção do biodiesel, o que favorece o desenvolvimento de novas aplicações para o subproduto (MOTA, 2009).

Mais recentemente, a glicerina tem sido estudada na área de fluidos ambientalmente corretos para a indústria do petróleo, normalmente sendo utilizadas como aditivos (NETO *et*

al., 2013; SANTANA *et al.*, 2014). Porém, poucos estudos utilizam a glicerina como base para formulação de fluidos de perfuração.

2.1.1 Caracterização da Glicerina

Tendo em vista a diversidade de matérias primas disponíveis para a produção de biodiesel, do tipo de catalisador utilizado, além da presença de impurezas como água, sabão, álcool entre outros, que são inerentes ao processo de transesterificação para a produção de biodiesel, pode-se ter a produção de glicerina com características físico-química distintas (RIVALDI, 2007; ALVES, 2017).

Devido a reação de transesterificação, para a obtenção do biodiesel, alguns resíduos do processo acabam misturados à glicerina produzida. Logo, o subproduto desta reação é uma mistura de glicerol, álcool (metanol ou etanol), água, sais inorgânicos provenientes dos catalisadores utilizados (ácido ou básico), mono, di e triglicerídeos não reagidos, ácidos graxos livres, ésteres metílicos e etílicos e outras substâncias que podem ser encontradas dependendo do tipo de óleo utilizado (óleo animal, vegetal ou residual) (ALVES, 2017; CHUN-HUI *et al.*, 2008).

Os óleos vegetais e animais diferem-se quanto ao tipo de ácidos graxos combinados com o glicerol. Óleos vegetais apresentam uma maior quantidade de ácidos graxos insaturados, como o ácido oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3), enquanto que a gordura animal é rica em ácidos graxos saturados, como o ácido palmítico (C16:0) e o ácido esteárico (C18:0) (FERRARI *et al.*, 2005). Devido a maior quantidade de ácidos graxos saturados presentes na gordura animal, esta, apresenta-se mais estável à oxidação se comparada aos óleos vegetais (CANAKCI, 2007).

Uma característica importante que a glicerina deve apresentar para que ela seja utilizada na formulação do fluido de perfuração é a estabilidade térmica. Isso se deve ao fato que o fluido será submetido a diferentes profundidades e deverá apresentar um comportamento estável (FÉLIX *et al.*, 2007). Com o aumento da profundidade de um poço, a temperatura, entre outros fatores, é alterada. Sendo assim, é necessário o desenvolvimento de um fluido de perfuração que seja estável termicamente, uma vez que a temperatura influencia na viscosidade do fluido.

A glicerina assim como certos poliglicóis são miscíveis em água, exibindo uma alta estabilidade e biodegradabilidade. Próximo ao ponto de ebulição da água, essas substâncias têm sua solubilidade diminuída, levando a uma separação de fases (ALLEN *et al.*, 1964). Essa temperatura na qual ocorre a separação de fases é chamada de *cloud point temperature* (CPT) e depende da concentração de glicerol presente na solução (SILVA, 2010). Bland (1994) concluiu que a estabilidade da mistura glicerina/água pode ser afetada com o aumento da temperatura provocando uma diminuição da sua estabilidade devido a separação de fases.

2.2 Fluidos de perfuração

2.2.1 Considerações iniciais

Os primeiros fluidos de perfuração, também conhecidos como lamas foram utilizados por volta de 1900. Eram compostos por uma mistura de água e argila e tinham como objetivos principais carregar os cascalhos do poço até a superfície e estabilizar as paredes do mesmo (LOMBA, 2007).

A perfuração de um poço é realizada por meio de uma sonda de perfuração, *onshore* ou *offshore*. Existem basicamente dois métodos de perfuração, a perfuração percussiva e a rotativa. Na perfuração percussiva, a perfuração é feita golpeando a rocha com uma broca e os cascalhos gerados são retirados posteriormente com a ajuda de um equipamento chamado caçamba. Apesar do método ser limitado, atingindo profundidades máximas de 200 a 250 m, ele apresenta

como vantagem o baixo custo com equipamentos, operação e locação (LIMA, 2001). No método rotativo, a perfuração ocorre pelo movimento rotativo de uma broca, que causa a fragmentação da rocha. A remoção dos cascalhos gerados é feita por meio do bombeio de um fluido, que é alimentado pela coluna e sai em forma de jatos pela broca e retorna à superfície pela região anular, região formada entre a coluna de perfuração e as paredes do poço (Figura 4).



Figura 4. Broca de perfuração, jato de lama e região anular (Fonte: LIMA, 2001).

Nas primeiras perfurações de poços de petróleo, a própria argila da formação era misturada à água (VEIGA, 1998). Devido a condições mais severas de pressão e temperatura, ao aumento das exigências técnicas e das restrições ambientais, há uma constante evolução no que diz respeito aos fluidos de perfuração (KHODJA *et al.*, 2010).

2.2.2 Definição dos fluidos de perfuração

Os fluidos de perfuração são definidos de diferentes maneiras por diferentes autores. Segundo o API (*American Petroleum Institute*) (1991), fluido de perfuração é qualquer fluido capaz de tornar a operação de perfuração viável. Contudo, autores como Thomas (2001) consideram fluidos de perfuração como uma mistura complexa de sólidos, líquidos, aditivos e gases.

Do ponto de vista químico, podem assumir aspecto de suspensões, dispersões coloidais ou emulsão. Do ponto de vista físico, os fluidos assumem o comportamento de fluidos não newtonianos, onde a relação entre tensão de cisalhamento e taxa de deformação não é constante (MACHADO, 2002). Segundo Fam e Dusseault (1998), os fluidos de perfuração são misturas compostas por diferentes substâncias, onde cada uma é adicionada para conferir certas propriedades aos fluidos.

Os fluidos de perfuração são formulados de forma a garantir uma operação rápida e segura (THOMAS, 2001). As principais funções exercidas pelos fluidos são (DARLEY & GRAY, 1996):

- Resfriamento e lubrificação da broca;
- Melhorar a taxa de penetração;
- Formação de uma torta de filtração fina e de baixa permeabilidade, evitando assim a invasão de fluido da formação;
- Estabilizar as paredes do poço;
- Transmitir potência hidráulica à broca;

- Limpar o fundo do poço, levando os cascalhos até a superfície;
- Manter os cascalhos em suspensão mesmo quando não há circulação.

2.2.3 Características do Fluido de Perfuração

Para que o fluido exerça as funções citadas anteriormente, é desejável que ele apresente algumas características (THOMAS, 2001), como:

- Ser estável quimicamente;
- Estabilizar as paredes do poço;
- Manter os sólidos em suspensão;
- Ser bombeável;
- Ser de fácil separação dos sólidos na superfície;
- Não ser tóxico;
- Apresentar baixo grau de corrosão e abrasão em relação a coluna de perfuração e aos equipamentos do sistema de circulação.

2.2.4 Classificação dos Fluidos de Perfuração

Os fluidos de perfuração podem ser classificados de acordo com sua fase contínua. Além disso, eles possuem em sua composição aditivos com o objetivo de fornecer propriedades para desempenharem suas funções durante a perfuração. De acordo com Caenn (2014), os fluidos podem ser classificados em três grupos:

- Fluidos base água (WBM);
- Fluidos base óleo (OBM);
- Fluidos base ar.

Growcock *et al.* (1994) propõem uma nova classe de fluidos de perfuração, conhecidos como fluidos base sintética (SBM – *synthetic based mud*). São fluidos cuja fase contínua é um líquido sintético. Podem desempenhar as mesmas funções que os OBM, são menos tóxicos e possuem elevado custo de fabricação. Eles podem ser à base de éster, éter, parafinas, olefinas, aldeídos ou linear alquil benzeno (CATARINA, 2007).

Os fluidos sintéticos foram desenvolvidos como uma alternativa aos fluidos base água, que têm sua performance limitada em condições severas e aos fluidos base óleo, devido às crescentes restrições ambientais (SCHAFFEL, 2002).

2.2.4.1 Fluidos à Base de Água

São constituídos basicamente por água, sólidos e aditivos químicos. A principal função da água (pode ser água doce ou salgada), é ser o meio de dispersão das partículas, como as argilas e polímeros, que modificam a viscosidade, limite de escoamento, força gel, entre outros. A seleção da água a ser utilizada, deve levar em consideração a disponibilidade, o custo de transporte e tratamento da água escolhida, da formação a ser perfurada, compatibilidade com os outros aditivos usados e de técnicas e equipamentos que serão utilizados para avaliação das formações (COSTA, 2015).

Os sólidos podem ser classificados em sólidos ativos ou inativos. Os sólidos ativos, são aqueles que interagem com a água e os produtos químicos dissolvidos na mesma. São as argilas, como por exemplo a bentonita. Já os sólidos inativos são aqueles que não interagem. As principais vantagens dos fluidos base água em relação aos outros tipos de fluidos são seu baixo custo, boa degradabilidade e baixo impacto ambiental.

Os produtos químicos são adicionados para reduzir a atividade desses sólidos, permitindo a manutenção das propriedades dos fluidos dentro de um intervalo desejado (BRAGA, 2011).

2.2.4.2 Fluidos à Base de Óleo

Os fluidos são à base óleo quando a fase contínua é o óleo. Os sólidos são considerados inativos já que não interagem com o óleo. Os fluidos base óleo são menos utilizados que os fluidos base água devido a restrições ambientais (THOMAS, 2001).

Segundo THOMAS (2001), os fluidos base óleo são caracterizados por:

- Elevado grau de lubricidade;
- Grau de inibição elevado em relação às rochas ativas;
- Termicamente estável;
- Baixíssima solubilidade de sais inorgânicos;
- Baixíssima taxa de corrosão;
- Boa estabilidade térmica (350 °F até 500 °F).

Nos últimos anos, muitos progressos têm sido alcançados em relação as pesquisas de novos fluidos de perfuração à base de óleo, como os óleos minerais e sintéticos, menos poluentes que o óleo diesel. Novos fluidos de base aquosa estão sendo desenvolvidos com a adição de glicóis, menos reativos com as formações sensíveis a água (CARVALHO, 2005).

Os OBM são desenvolvidos para situações onde o fluido base água não é indicado. Segundo Burke e Viel (1995), os fluidos base óleo são utilizados em situações especiais, como formações geológicas hidratáveis, regiões com alta pressão e temperatura e formações geológicas salinas.

2.2.4.3 Fluidos à Base de Ar (gás)

É utilizado ar ou gás, como fluido circulante. São caracterizados por apresentarem baixa densidade, sendo indicado o uso em zonas com perda de circulação severas e formações produtoras com pressão muito baixa, formações duras como basalto ou diabásio e em regiões com escassez de água ou camadas espessas de gelo (THOMAS, 2001). Podem ser subdivididos em:

- Ar puro – utiliza ar comprimido ou nitrogênio, tendo aplicação limitada a formações que não produzam grande quantidade de água nem contenham hidrocarbonetos. São utilizadas quando deseja-se aumentar a taxa de penetração;
- Névoa – mistura de água dispersa no ar. Utilizada em situações onde a formação produza grandes quantidades de água;
- Espuma – dispersão de gás em líquido. Utilizada quando se necessita de uma eficiência elevada de carreamento de cascalhos, visto que possui elevada viscosidade;
- Fluidos aerados – consiste em injetar ar, nitrogênio ou ar comprimido no fluxo contínuo do fluido de perfuração, reduzindo assim a densidade do sistema. É recomendado o uso em regiões onde aconteçam perdas de circulação severas.

2.2.5 Propriedades do Fluido de Perfuração

Os fluidos de perfuração são indispensáveis durante a operação de perfuração pois desempenham uma série de funções, que estão diretamente ligadas as suas propriedades. As propriedades de controle dos fluidos podem ser físicas, químicas ou reológicas (DARLEY & GRAY, 1996).

O estudo dessas propriedades é importante para que haja uma melhor interação entre os fluidos de perfuração e a formação a ser perfurada, assim como a melhora das propriedades dos fluidos e diminuição de riscos ambientais (MELO, 2008).

Dessa maneira, o fluido de perfuração é constantemente acompanhado no poço para que haja a garantia de uma boa performance de trabalho, tendo sua composição ajustada de forma a garantir uma perfuração rápida e segura (MELO, 2008).

De uma maneira geral, a complexidade do fluido depende da natureza dos produtos dispersos e das funções necessárias. As propriedades físico-químicas normalmente medidas em sonda são: pH, densidade, leituras reológicas, força gel (inicial e final), parâmetros de filtração, e teor de sólidos. Tais propriedades estão diretamente relacionadas ao desempenho dos fluidos (SANTOS, 2005).

2.2.6 Reologia

A reologia é o estudo do escoamento e da deformação dos materiais. O parâmetro reológico mais importante na formulação do fluido é a viscosidade, uma vez que ela trata da resistência que o fluido apresenta ao fluxo (BARNES *et al.*, 1993). Ela também pode ser definida como a relação entre a tensão e a taxa de cisalhamento.

A reologia de um fluido está relacionada ao seu comportamento quando em repouso ou movimento. Considera-se que os fluidos seguem um modelo reológico, cujos parâmetros vão influir diretamente no cálculo de perdas de carga na tubulação e velocidade de transporte dos cascalhos (CAENN E CHILLINGAR, 1996).

O comportamento reológico dos fluidos é descrito através de relações matemáticas entre tensão de cisalhamento (σ) e taxa de cisalhamento (γ). A representação gráfica entre essas duas propriedades, é chamada curva de fluxo, que mostra como a tensão de cisalhamento varia com a taxa aplicada. De acordo com o comportamento manifestado, eles podem ser classificados como newtonianos ou não-newtonianos.

Os fluidos são ditos newtonianos quando a viscosidade é constante para diferentes taxas de cisalhamento e não varia com o tempo. Segundo Machado (2002), exemplos de fluidos newtonianos são a água, glicerina, ar, entre outros. Quando essa relação não é constante, o fluido é denominado não-newtoniano. Ou seja, a viscosidade não é constante e varia de acordo com a taxa de cisalhamento aplicada.

Os fluidos não-newtonianos podem ser ajustados nos modelos reológicos: Bingham, Ostwald de Waale (fluido de potência), Herschell Buckley e Casson. Na Tabela 2 estão relacionados os modelos matemáticos reológicos.

Tabela 2. Principais modelos reológicos.

| Modelos reológicos | Equações do modelo |
|--------------------|---|
| Newtoniano | $\sigma = \mu\lambda$ |
| Bingham | $\sigma = \mu_p\lambda + \lambda_L$ |
| Power Law | $\sigma = M\lambda^n$ |
| Herschell Buckley | $\sigma = \sigma_0 + \mu_p\lambda^n$ |
| Casson | $\sigma^{1/2} = (\mu_\infty\lambda)^{1/2} + \sigma_0^{1/2}$ |

Fonte: Machado (2002).

Onde, σ é a tensão de cisalhamento (Pa), μ é a viscosidade dinâmica (Pa.s), λ é a taxa de deformação (s^{-1}), μ_p é a viscosidade plástica (Pa.s), λ_L é o limite de escoamento ou tensão crítica (Pa), M é o índice de consistência (Pa.sⁿ), n é o índice de comportamento (adm.) e μ_∞ é a viscosidade limite (Pa.s).

2.3 Fluidos ambientalmente corretos

Segundo Silva (2003), as crescentes restrições ambientais no início dos anos 90, levaram ao desenvolvimento de novas tecnologias menos agressivas ao meio ambiente, pesquisas relativas ao uso de derivados sintéticos de óleos vegetais que atendessem às especificações de um fluido de perfuração convencional e tivessem compatibilidade ambiental.

Inicialmente, utilizou-se os óleos minerais, que eram menos tóxicos que o diesel mas mesmo assim, esse tipo de fluido não era aceito por órgãos ambientais, principalmente em locais ambientalmente sensíveis (GONÇALVES, 2009). Diversos países, como Estados Unidos, Reino Unido, Nigéria, Holanda, Noruega e Austrália, baniram o uso de fluidos a base de óleo mineral devido a sua toxicidade, persistência e bioacumulação (DONSUNMU, 2010).

No caso de locais *offshore*, a indústria do petróleo iniciou a utilização de bases orgânicas alternativas ao uso do diesel e do óleo mineral. Esses fluidos, inicialmente foram chamados de pseudofluidos a base de óleo e posteriormente de fluidos oleosos sintéticos. As bases sintéticas são selecionadas baseadas na toxicidade e biodegradabilidade, a fim de cumprir os requisitos ambientais de cada região (GONÇALVES, 2009; FRIEDHEIM, 1997).

Atualmente, o fluido mais utilizado em perfurações é o fluido base óleo, o qual possui elevada toxicidade, problema bastante agravante aos ecossistemas aquáticos. Recentemente, a indústria do petróleo vem desenvolvendo novas formulações de fluidos de perfuração, cuja fase contínua se constitui de óleos de baixa toxicidade, diminuindo consideravelmente o efeito nocivo ao meio ambiente (LOPES, 2016).

Pesquisas recentes, visam utilizar a glicerina oriunda da produção do biodiesel na área de fluidos ambientalmente corretos para a indústria de petróleo, devido a características como, baixo custo, disponibilidade e a baixa toxicidade.

Pomerleau (2009) é um dos raros trabalhos que utilizam a glicerina como base. Esta patente descreve a proposta de um fluido de perfuração base glicerina, cuja composição variou de 20 – 80 % a 95 – 05 % em volume glicerina/água. Esses fluidos são capazes de estabilizar formações sensíveis à água com o auxílio de diversos aditivos selecionados, como poliácridamida parcialmente hidrolisada (PH-PA), poliácridonitrila parcialmente hidrolisada (PH-PAN), carboximetilcelulose (CMC), goma xantana (GX), polímeros de dispersão de água e álcoois etoxilados. Os testes mostraram que as formações não hidrataram quando em presença de fluidos contendo concentração superior a 20 % de volume de glicerina.

Braga (2011) analisou o uso de glicerina bruta para formulação de fluidos de perfuração, visando a diminuição de custos relativos ao processo de purificação da glicerina bruta para posterior absorção pelo mercado. As propriedades dos fluidos avaliadas foram: densidade, viscosidade, pH e volume de filtrado API. Observou-se que as propriedades das lamas formuladas se encontraram dentro de intervalos comuns à indústria, mostrando-se viáveis a aplicação comercial.

A recente patente cedida a Santana *et al.*, (2014) descreve a utilização da glicerina proveniente ou não da produção do biodiesel, bruta ou não, como solvente, diluente ou componente auxiliar com água ou solução salina de goma xantana, visando a melhora da viscosidade dos fluidos base água, resultando na diminuição da quantidade de goma utilizada. A norma 2605 da Petrobras e os procedimentos de Companhias de fluidos determinam a utilização de 0,2 - 1 % de goma xantana na formulação de fluidos base aquosa. Entretanto, o polímero que é o componente mais caro do fluido é sempre usado na faixa do limite superior devido à baixa viscosidade atingida quando usada no limite inferior. Segundo os autores, fluidos contendo de 0,5 - 5 % de glicerina bruta residual do biodiesel e 0,2 - 0,4 % de goma xantana, possuem propriedades dentro dos limites estabelecidos pela norma, reduzindo a quantidade de goma utilizada, representando uma diminuição no valor total do fluido, além da vantagem da utilização do resíduo proveniente da produção de biodiesel.

Cunha (2015) testou o potencial uso da glicerina de soja e de sebo como base para formulação de fluidos de perfuração ambientalmente corretos. O autor observou que foi possível a formulação de fluidos de perfuração sem nenhum tratamento prévio da glicerina. A partir da caracterização dos fluidos, observou-se uma grande possibilidade de utilização da glicerina proveniente da produção do biodiesel como base para fluidos de perfuração ambientalmente corretos, visto que os fluidos apresentaram-se estáveis, sem separação de fases ou precipitação de sólidos, além de exibirem um bom perfil reológico, bom coeficiente de lubrificidade e um baixo valor de filtrado mesmo sem a presença de um agente redutor de filtrado.

Araújo (2015) testou e caracterizou diversos tipos de glicerina bruta em diferentes concentrações glicerina/água e aditivos para formulação de fluidos base água com eficiência técnica dos fluidos base óleo. Os resultados obtidos mostraram que as glicerinadas apresentaram boa estabilidade térmica e oxidativa, dando um indicativo da sua possível utilização como base para formulação de fluidos. Os fluidos preparados obtiveram bom perfil reológico e bom coeficiente de lubrificidade. Os resultados de filtração não foram satisfatórios, sendo possível a correção com o uso de aditivos redutores de filtrado.

A maioria dos trabalhos, no entanto, utilizam a glicerina como aditivo para fluidos de perfuração base aquosa, uma vez que ela atua como viscosificante a baixas taxas de cisalhamento, podendo assim reduzir a quantidade de goma xantana utilizada, polímero de alto custo normalmente utilizado na formulação dos fluidos (POMERLEAU, 2009).

2.4 Aspectos ambientais do fluido de perfuração

A atividade de perfuração apresenta grande risco de impacto ambiental pela natureza das operações e pelo grande volume de resíduos gerados (RANGEL, 2015). Os resíduos mais importantes da atividade de perfuração são os fluidos de perfuração e os cascalhos de perfuração (SHCAFFEL, 2002). Segundo Pires (2009), o cascalho de perfuração é o resíduo mais complexo da atividade de perfuração pois pode variar de volume e taxa de contaminação dependendo de sua forma de produção.

Segundo Dosunmu (2010), um poço típico pode produzir entre 1000 e 1500 toneladas de cascalhos. Com uma retenção de aproximadamente 15 % de fluido, entre 150 e 225 toneladas de cascalhos contaminados são despejados no mar, causando uma grande área de impacto ao redor do poço. Em suma, óleos minerais podem contaminar o ambiente marinho, ou por despejo incorreto dos cascalhos ou por derramamento acidental de fluido, devido à baixa biodegradabilidade (principalmente em condições anaeróbicas), alta toxicidade, devido aos compostos aromáticos e severo impacto no leito marinho e cadeia alimentar.

Segundo Schaffel (2002), é importante conhecer as vantagens e desvantagens da utilização de cada tipo de fluido e as preocupações com seu potencial tóxico, biodegradação e bioacumulação. Os fluidos base óleo ganham em performance, se comparados aos fluidos base água, porém, são prejudiciais ao meio ambiente quando descartadas no mar. A toxicidade é a principal desvantagem da utilização dos fluidos à base de óleo. Eles são altamente tóxicos e biodegradam-se muito lentamente nas condições anóxicas encontradas no ambiente marinho (DURRIEU *et al.*, 2000). Já os fluidos sintéticos se mostram como alternativas ao uso dos à base de óleo, por serem menos tóxicos.

Durante vários anos utilizou-se o fluido à base de óleo diesel devido a sua excelente performance técnica. O aumento da preocupação ambiental levou a indústria do petróleo a desenvolver novos fluidos que fossem menos agressivos ao meio ambiente e ao mesmo tempo, apresentassem a mesma performance técnica dos fluidos convencionais (VAQUEIRO, 2006). Muitos progressos foram obtidos em relação à pesquisa de novos sistemas à base óleo, como óleos minerais e óleos sintéticos, menos poluentes que o diesel e mais biodegradáveis (LIMA, 2001).

Os fluidos sintéticos base éster foram desenvolvidos a partir da década de 90 e o primeiro poço utilizando a base éster foi perfurado na costa da Noruega. A primeira geração de fluidos sintéticos foi composta por ésteres, éteres, poli alfa-olefinas (PAO) e acetatos. Na segunda metade da década de 90, surgiu a segunda geração de fluidos sintéticos, compostos por alqui-benzenos lineares (LAB), alfa olefinas lineares (LAO), olefinas internas (IO) e parafinas lineares (LP) (FRIEDHEM, 1997).

Agwu (2015) listou inúmeros trabalhos que tratam do uso de óleos vegetais para formulação de fluidos de perfuração base óleo ambientalmente corretos. As pesquisas estão compreendidas no período entre 1991 e 2014.

Os autores avaliaram as propriedades reológicas, densidade, filtração e toxicidade dos fluidos preparados. Pôde-se concluir que os óleos vegetais podem ser utilizados para a formulação dos fluidos e que podem ser considerados não tóxicos se comparados aos fluidos convencionais (à base de diesel). A Tabela 3 lista os tipos de óleo vegetal estudado por cada autor, os tipos de experimentos e as principais conclusões de cada trabalho.

Tabela 3. Principais trabalhos sobre o uso de óleos vegetais para formulação de fluidos de perfuração ambientalmente corretos.

| Autor | Óleo vegetal estudado | Testes | Conclusões |
|-------------------------------|------------------------------|--|--|
| Yassin <i>et al.</i> (1991) | Palma | Reologia Filtração Toxicidade | Óleo não tóxico, alta disponibilidade e produz emulsões estáveis |
| Ismail (2001) | Palma | Toxicidade | Baixa toxicidade se comparado ao diesel e boas propriedades reológicas |
| Dosunmu (2010) | Palma e amendoim | Reologia Toxicidade | Boa taxa de biodegradabilidade e não tóxico |
| Apaleke <i>et al.</i> (2012) | Colza | Reologia Filtração Estabilidade elétrica | Fluido formulado sem adensante, estável termicamente |
| Akintola <i>et al.</i> (2014) | Melão, colza, soja e palma | Filtração | Boas propriedades de filtração em T_{ambiente} e altas T |
| Ebike (2014) | Soja | Reologia Filtração Densidade pH | Comportamento reológico similar aos fluidos convencionais |

Fonte: Adaptado de Agwu (2015).

De acordo com a ANP (2010), “fluidos e/ou cascalhos contaminados com óleo não podem ser descartados no mar e devem ser transportados para a terra, onde serão encaminhados para empresas licenciadas para darem destinação final adequada”.

Shuixiang *et al.* (2011) desenvolveram um fluido de perfuração ambientalmente correto, a partir da escolha de 4 aditivos não agressivos ao meio ambiente. Foram realizados testes em laboratório e posteriormente em campo. Nos testes em campo, o solo antes do descarte do fluido era considerado pobre em nutrientes (matéria orgânica, fósforo, potássio e nitrogênio disponível) e após descarte do fluido ambientalmente correto formulado, foi considerado rico. Quando descartados em terra, os índices de fertilidade do solo foram melhorados. O fluido foi testado com sucesso em 15 poços nos campos de Tarim, Karamay e Jiangsu, China. O descarte do fluido em terra possibilitou uma economia de $613,05 \times 10^4$ ienes na operação de perfuração.

2.4.1 Impacto ambiental

De acordo com a NBR ISO 14.001, impacto ambiental consiste em qualquer modificação do meio ambiente, adversa ou benéfica, que resulte, em todo ou parte, dos aspectos ambientais da organização (ABNT, 2004).

O Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), define impacto ambiental como sendo qualquer alteração das propriedades físico, químicas e biológicas do meio ambiente, causada por qualquer forma de matéria ou energia resultante das atividades humanas que, direta ou indiretamente, afetam: saúde, segurança e bem-estar da população, as atividades sociais e econômicas, a biota, as condições estéticas e sanitárias do meio ambiente e a qualidade dos recursos ambientais (BRASIL, 1986).

Os principais impactos ambientais decorrentes da atividade de produção de petróleo, levando em consideração os aspectos ambientais são: variação da qualidade das águas, variação da qualidade do ar e variação da qualidade do solo (MARTINS *et al.*, 2015).

As medidas mais comuns do potencial de impacto ambiental são a toxicidade, biodegradabilidade e bioacumulação. A toxicidade consiste na capacidade de uma substância química produzir um efeito negativo quando interage com um organismo vivo (BAIRD, 2011).

Os testes de toxicidade levam em consideração o índice de toxicidade LC₅₀. Esse índice refere-se à concentração letal na qual 50 % dos organismos de um grupo de teste morram após determinado período. Ismail *et al.* (2014) estudaram o efeito da biodegradação e toxicidade em fluidos de perfuração base óleo vegetal. Foram estudados os óleos de farelo de arroz, milho e palma e a performance dos fluidos preparados foi comparada a performance dos fluidos base óleo convencionais (diesel e sarapar). Os testes toxicológicos confirmaram que os fluidos base óleo vegetal podem ser classificados como quase não tóxicos, com valores de LC₅₀ superiores a 10.000 ppm. Os fluidos convencionais mostraram baixa porcentagem de biodegradabilidade, o que indica que ambos os fluidos não seriam facilmente degradados nos oceanos devido ao alto teor de hidrocarbonetos aromáticos. Os fluidos base óleo vegetal, são formados basicamente por ésteres, que possuem baixa concentração de hidrocarbonetos aromáticos em sua cadeia e apresentam cadeias lineares com poucas ramificações, o que possibilita uma taxa de biodegradabilidade maior. Logo, os fluidos à base de óleo vegetal podem ser considerados ambientalmente corretos devido a seus valores de toxicidade e biodegradabilidade.

Segundo Veiga (1998), a primeira geração de fluidos de perfuração à base de óleo utilizava o óleo diesel, de elevada toxicidade. Do ponto de vista químico, essa toxicidade está relacionada ao teor de hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos presentes em sua cadeia. Com a introdução dos fluidos à base de óleo mineral e sintéticos, a toxicidade dos fluidos base não aquosa diminuiu significativamente. Esses fluidos possuem menos hidrocarbonetos aromáticos e são menos tóxicos. A nova geração de óleos minerais, parafinas e sintéticos possuem pouco ou quase nenhum teor de aromáticos e são ainda menos tóxicos.

De acordo com a Associação Internacional de Produtores de Petróleo e Gás (IOGP), os fluidos base não aquosa podem ser classificados de acordo com o teor de hidrocarbonetos aromáticos presentes em suas cadeias, como grupo com elevado conteúdo aromático, médio conteúdo aromático e baixo ou desprezível conteúdo aromático, de acordo com a Tabela 4.

Tabela 4. Classificação dos fluidos não aquosos.

| Classificação | Tipo de fluido não aquoso | Teor de hidrocarbonetos aromáticos e poliaromáticos (HPA) |
|---------------|-------------------------------------|---|
| Grupo I | Óleo mineral e diesel | HPA > 0,35 % |
| Grupo II | Óleo mineral de baixa toxicidade | 0,001 % < HPA < 0,35 % |
| Grupo III | Óleo mineral melhorado e sintéticos | HPA < 0,001 % |

Fonte: Adaptado de IOGP (2013).

Biodegradação é a decomposição de um material pela ação de organismos vivos, geralmente bactérias (BAIRD, 2011). A biodegradação ocorre mais rapidamente em condições aeróbias do que em condições anaeróbias. A taxa de biodegradação dos fluidos base não aquosa dependerá das condições do ambiente do fundo do mar (temperatura e disponibilidade de oxigênio), das concentrações e dos tipos de fluidos.

A bioacumulação é a absorção e retenção de um produto químico nos tecidos de um organismo vivo a partir de fontes externas (água, alimento e substrato) (RANGEL, 2015).

2.5 Pré-sal

A camada pré-sal é um conjunto de rochas sedimentares que são formadas basicamente por halita (NaCl), depositados diretamente de salmouras em condições de elevada evaporação e precipitação de bacias de sedimentação restritas. Tais depósitos de sal podem ter origem marinha ou continental, havendo aporte contínuo de água salgada.

A precipitação ocorre quando o soluto atinge o ponto de saturação salina daquele componente. Desta maneira, a deposição de camadas salinas ocorre em uma sequência de salinização progressiva, dos sais menos solúveis para os mais solúveis (MARTINS, 2014).

Os evaporitos podem ser encontrados em diversas bacias sedimentares ao redor do mundo, conforme pode ser visto na Figura 5, identificados pelas áreas brancas. Existem depósitos consideráveis nas águas profundas do Golfo do México e em regiões offshore da África e Brasil, no sul do Mar do Norte e Oriente Médio.



Figura 5. Depósitos globais de sais (Fonte: Farmer *et al.*, 1996).

2.5.1 Pré-sal no Brasil

O pré-sal é um grande reservatório de petróleo e gás natural localizado nas bacias de Santos, Campos e Espírito Santo. É a região compreendida entre os estados de Santa Catarina e Espírito Santo (Figura 6).



Figura 6. Área de exploração do pré-sal (Fonte: Freire, 2013).

A região do pré-sal brasileiro está localizada no espaço geográfico formado na separação entre os continentes Americano e Africano, chamado Gondwana. Intensas movimentações no interior da crosta, causaram a divisão do Gondwana. O processo de separação dos continentes deu origem a golfos, anteriores a separação total (mar aberto), ao longo da costa atual, o que propiciou condições de restrição do fluxo de água do mar. Todo esse processo, associado a condições ambientais favoráveis foram convenientes para a formação de depósitos evaporíticos (MARTINS, 2014).

Convencionou-se chamar pré-sal porque forma um intervalo de rochas que se estende por baixo de uma extensa camada de sal, que podem atingir até 3 mil metros de espessura (Figura 7). O termo 'pré' se refere ao fato das rochas terem sido depositadas antes da camada de sal. A profundidade total das rochas (distância entre o nível do mar e os reservatórios abaixo da camada de sal) pode chegar a mais de 7 mil metros (NASCIMENTO, 2010).

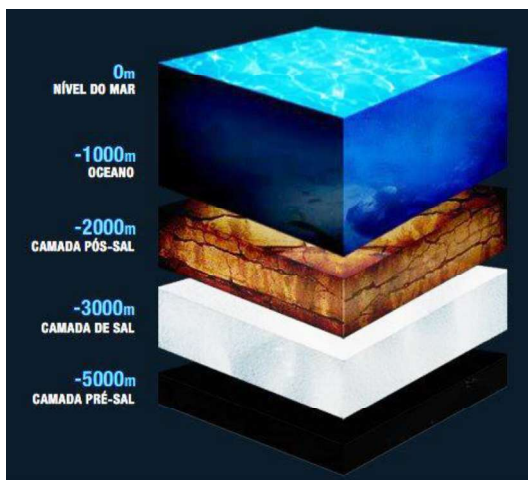


Figura 7. Camadas pré sal (Fonte: Petrobras, 2014).

Andrade (1980) estudou a formação dos evaporitos marinhos, apresentando os componentes que estão presentes na água do mar e de que maneira tais componentes foram precipitados até a formação das rochas salinas.

A Tabela 5 descreve os principais constituintes da água do mar. O NaCl é o sal mais abundante correspondendo a 78 % do total de sólidos presentes, seguindo-se os sais de magnésio, sulfato de cálcio e cloreto de potássio. Com a evaporação, a salmoura concentra-se progressivamente e há a evaporação dos sais menos solúveis e depois dos mais solúveis. Sendo assim, vale ressaltar que os compostos mais abundantes não necessariamente serão precipitados primeiro.

Tabela 5. Principais constituintes da água do mar.

| Constituinte | Porcentagem em relação ao total de sólidos dissolvidos |
|-------------------|--|
| NaCl | 78,04 |
| MgCl ₂ | 9,21 |
| MgSO ₄ | 6,53 |
| CaSO ₄ | 3,48 |
| KCl | 2,21 |
| CaCO ₃ | 0,33 |
| MgBr ₂ | 0,25 |
| SrSO ₄ | 0,05 |

Fonte: Adaptado de Andrade (1980).

2.5.2 Desafios pré-sal

Grandes desafios relacionados a custos e questões técnicas tem sido encontrado para perfuração de poços. Os custos de exploração nessa área, podem chegar a três vezes o valor da exploração em campos acima do sal (MORAIS, 2014).

Nessa profundidade, o sal se comporta como uma massa plástica que se move tentando fechar o poço. A rocha é dura e estável enquanto que o sal não é tão duro e é menos estável. O pré-sal possui zonas de alto cisalhamento e regiões muito fraturadas e alteradas nas proximidades dessa região (MARTINS, 2014).

Os principais desafios encontrados na exploração do pré-sal são: distância entre plataforma e continente, distância entre plataforma e poço, condições ambientais severas em ambientes ultra profundos e a dissolução de sais no fluido de perfuração (CARVALHO, 2017).

Segundo Rocha *et al.* (2011), a identificação das rochas salinas é feita através da avaliação de alguns parâmetros durante a perfuração, sendo eles: incorporação do sal perfurado, aumentando a concentração de cloreto no fluido de perfuração, alterações bruscas na taxa de penetração (a velocidade pode aumentar ou diminuir dependendo do tipo de rocha perfurada, quando em contato com halita, aumenta, quando em contato com anidrita, diminui), alterações nas leituras dos perfis elétricos, como resistividade, densidade e cliper e ausência de cascalhos de perfuração, resultante da dissolução dos sais no fluido de perfuração base água.

Podem ocorrer instabilidades ao longo da operação de perfuração devido a paredes do poço enfraquecidas por lamas incompatíveis, restrições e furo de diâmetro abaixo do nominal causada pela fluência do sal ou alargamento devido a dissolução de sais no fluido de perfuração (MARTINS, 2014).

Em muitos casos, os problemas estão relacionados ao dinamismo da estrutura salina, cujo comportamento plástico pode levar ao fechamento do poço. O fechamento do poço pode prender as colunas de perfuração, colapsando-as ou pode distorcer os dutos de revestimento, já que a estrutura salina tende a se movimentar, mesmo que lentamente (FARMER *et al.*, 1996) (Figura 8).

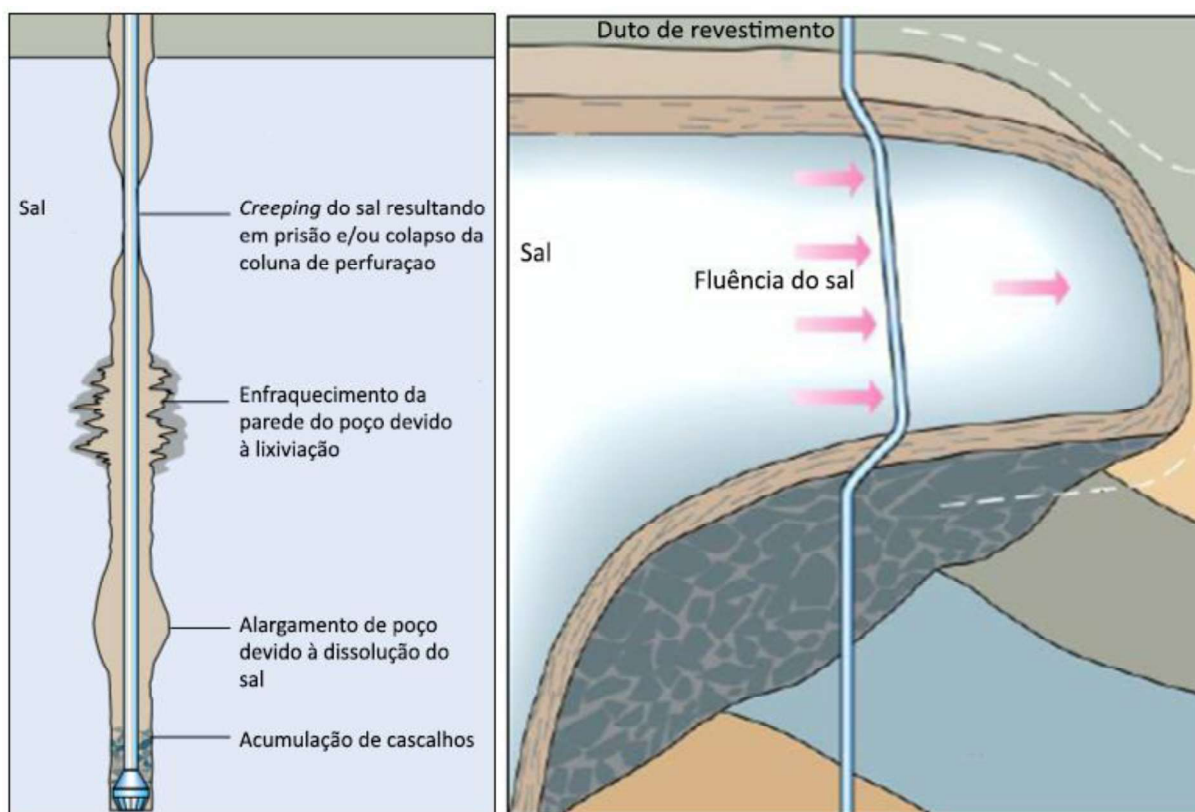


Figura 8. Principais desafios encontrados na exploração do Pré-sal (Fonte: Farmer *et al.*, 1996).

Oliveira *et al.* (1985) estudaram os problemas de perfuração relacionados aos evaporitos na Bacia de Campos. Observou-se que devido a fluência do sal, há um aumento do torque durante a perfuração e dificuldades com o manuseio da coluna de perfuração durante as manobras.

Medeiros (1999) observou que a prisão da coluna de perfuração e outros problemas relacionados a exploração salina, ocorrem no início da perfuração, quando os parâmetros da perfuração e propriedades do fluido de perfuração ainda não foram ajustados às novas condições.

Outro grande problema enfrentado na exploração do pré-sal está relacionado aos fluidos de perfuração. Os fluidos base água são mais baratos, ecologicamente corretos e possuem boa estabilidade reológica, porém, nessa região, os sais tendem a se dissolver no fluido. Para contornar esse problema, foram desenvolvidos fluidos saturados em cloreto de sódio, mas como o reservatório encontra-se em grandes profundidades, há um aumento de temperatura e como a solubilidade aumenta com a temperatura, ocorrerá a dissolução de sal. Além disso, como essa região é composta por diversos tipos de sais, ocorrerá a dissolução de outros tipos de sais no fluido. Segundo Botelho (2008), até 2005 em perfurações realizadas acima da camada de sal, somente halita (NaCl) e anidrita (CaSO₄) estavam presentes. Atualmente, no cenário do pré-sal, o desafio é perfurar camadas compostas por outros tipos de sais como a carnalita (KCl.MgCl₂.6H₂O) e taquidrita (CaCl₂.MgCl₂.12H₂O) que possuem elevadas taxas de fluência quando comparadas com as da halita (NaCl).

A dissolução de sais no fluido alterará as propriedades físico-químicas e reológicas do fluido, prejudicando a operação de perfuração. Dessa forma, as propriedades do fluido devem ser ajustadas durante o avanço do poço para atender as diferentes necessidades requeridas.

2.6 Dissolução de sais

2.6.1 Transferência de massa

Segundo Bird *et al.* (2004), a transferência de massa é um fenômeno causado pela diferença de concentração, da maior para a menor, de um determinado soluto em um determinado meio. Isso significa que existe uma causa e um efeito. A diferença de concentração, enquanto causa, provoca o efeito de transferência de massa, ou seja, a causa gera o fenômeno, que provoca sua transformação, gerando seu movimento.

A diferença de concentração é a força motriz para o movimento. Essa relação pode ser expressa a partir da Equação 1 (CREMASCO, 2009):

$$(\text{Movimento da matéria}) \propto (\text{Força Motriz}) \quad (1)$$

A resposta de reação desse movimento está associada a resistência oferecida pelo meio ao transporte. Essa resistência pode estar relacionada com a interação soluto/meio ou interação soluto/meio + ação externa.

Quando o transporte se dá em nível molecular, onde há o movimento aleatório das moléculas, a força motriz é o gradiente de concentração. Esse fenômeno chama-se difusão. Nesse caso, a resistência ao transporte está relacionada somente com a interação soluto-meio. Quando o transporte se dá em nível macroscópico, cuja força motriz é a diferença de concentração e a resistência ao transporte, está associado a interação soluto/meio + ação externa, chamamos de convecção mássica (SHARMA, 2007).

O fenômeno de transferência de massa pode ter diversas contribuições. As mais importantes são (BIRD *et al.*, 2004):

- Contribuição difusiva – o transporte de matéria se dá devido a interações moleculares;
- Contribuição convectiva – ocorre como consequência do movimento do meio, como por exemplo, a diferença de temperatura.

2.6.2 Coeficiente convectivo de transferência de massa

O coeficiente convectivo de transferência de massa serve para calcular o fluxo de um certo soluto em um fenômeno de transferência de massa em uma dada interface. O fluxo molar do soluto pode ser expresso pela Equação 2.

$$N_{A,Z} = k \cdot (C_A - C_{A\infty}) \quad (2)$$

Onde $N_{A,Z}$ é o fluxo do soluto A na direção Z, k é o coeficiente global de transferência de massa, C_A é a concentração final e $C_{A\infty}$ é a concentração considerando diluição infinita (BENNET & MEYERS, 1978).

O coeficiente global de transferência de massa é definido como a mobilidade do soluto no meio, governada pela interação soluto/meio + ação externa. Quanto mais agitado, melhor é a mobilidade do soluto. Essa mobilidade é afetada pelo tamanho das moléculas, quanto maior o tamanho da molécula, pior a mobilidade da mesma e vice-versa (CREMASCO, 2002).

Conclui-se então que resistência ao transporte é inversamente proporcional a mobilidade do soluto no meio, conforme Equação 3.

$$k = \frac{1}{R} \quad (3)$$

Onde R é a resistência à convecção mássica.

2.6.3 Cinética de dissolução de sais

A cinética de dissolução representa a velocidade com a qual os íons migram da fase sólida para a fase líquida. Acredita-se que o estudo da cinética de dissolução teve início na década de 50.

Simon (1981) estudou a cinética de dissolução de NaCl e KCl em soluções aquosas, utilizando um aparato experimental cilíndrico com uma pá de agitação (Figura 9). O objetivo do trabalho, foi avaliar o efeito da temperatura no processo de dissolução de sal.

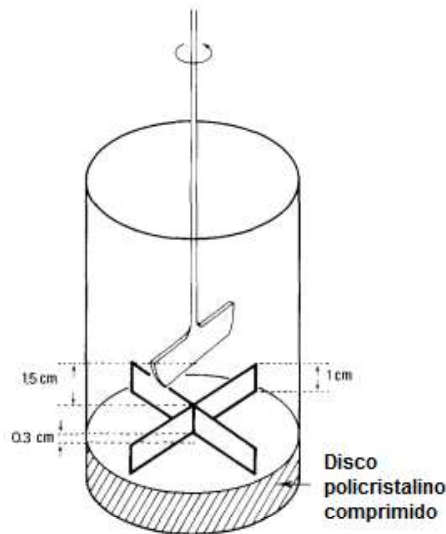


Figura 9. Célula de dissolução (Adaptado de Fonte: Simon, 1981).

A equação de dissolução é dada pela Equação 4:

$$V = k_0(C_s - C) \quad (4)$$

Onde V é a taxa de dissolução, k_0 é o coeficiente de transferência de massa, C_s é a concentração de saturação e C é a concentração da solução.

A Tabela 6 apresenta taxa de dissolução de NaCl e KCl em água pura para diferentes temperaturas.

Tabela 6. Taxa de dissolução de NaCl e KCl (10^3 cm/s) em água pura para diferentes temperaturas.

| T (°C) | 9 | 14 | 20 | 23,5 | 26 | 27 | 43 |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|
| NaCl | - | 0,48 | 0,55 | - | 0,69 | - | 1,04 |
| KCl | 0,46 | - | 0,73 | 0,82 | - | 1,26 | - |

Fonte: Adaptado de Simon, 1981.

De acordo com a Tabela 6, é possível perceber que quanto maior a temperatura, maior é o coeficiente de dissolução, ou seja, a temperatura favorece a dissolução.

Aksel'rud *et al.* (1992) estudaram o coeficiente de liberação de massa de vários tipos de sal suspensos em um fluxo líquido. Os autores utilizaram um sistema dissolutivo em circuito fechado, considerando a concentração uma função do tempo, de acordo com a Equação 5.

$$\frac{-dm_{sal}}{dt} = k \cdot A \cdot (C^* - C) \quad (5)$$

Onde m_{sal} é a massa de sal que deixa a fase sólida, k é o coeficiente de transferência de massa, A é a área total de transferência de massa, C^* é a concentração de saturação do sal na solução e C é a concentração instantânea do sal na solução.

O aparato experimental utilizado pelos autores é o mesmo utilizado por Zdanovskii, porém com uma modificação, e está representado na Figura 10.

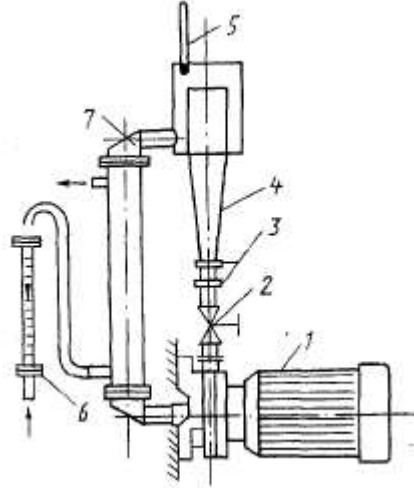


Figura 10. Aparato experimental para determinação do coeficiente de liberação de massa das partículas suspensas em um fluxo líquido (Fonte: Aksel'rud *et al.*, 1992).

Segundo os autores, o aparato experimental inclui uma bomba centrífuga elétrica (1) que fornece solvente (água destilada) para o reator (4). A vazão do solvente é controlada pela válvula (2) possibilitando a circulação das partículas. O solvente é resfriado pelo trocador de calor coaxial (7) com a vazão de água de resfriamento feito pelo rotâmetro (6) e a temperatura do solvente medido por termômetro (5). Na parte inferior (cilíndrica), foram instaladas duas telas de bronze (3).

A equação utilizada pelos autores para identificar o coeficiente de transferência de massa, considerou a concentração de sal em função do tempo, como apresentado na Equação 6.

$$\frac{-dm_{sal}}{dt} = k \cdot A \cdot (C^* - C) \quad (6)$$

Onde m_{sal} é a massa de sal que deixa a fase sólida, t é o tempo, k é o coeficiente de transferência de massa, A é a área total para a transferência de massa, C^* é a concentração de saturação do sal e C é a concentração instantânea do sal.

As amostras utilizadas para os experimentos, foram partículas cilíndricas com altura aproximadamente igual ao diâmetro, formadas por prensagem de sais finamente moídos. Para que o coeficiente de liberação de massa pudesse ser determinado, foi considerado que a viscosidade do líquido é constante em todo o comprimento do tanque, o coeficiente de difusão é constante e a densidade do líquido é constante. A Tabela 7 apresenta os valores obtidos no trabalho.

Tabela 7. Valores dos coeficientes de liberação de massa (k) para diversos sais estudados.

| Sal | k (10^{-4} m/s) |
|---|----------------------|
| KI | 3,15 |
| KBr | 2,069 |
| K ₂ Cr ₂ O ₇ | 0,868 |
| K ₂ SO ₄ | 0,731 |
| NaNO ₃ | 0,881 |
| NaNO ₂ | 0,458 |
| NaCl | 1,00 |

Fonte: Adaptado de Aksel'rud *et al.* (1992).

Aksel'rud *et al.* (1992) observaram que o estudo da cinética de dissolução de sais deve levar em consideração a mudança de viscosidade e do coeficiente de difusão na camada limite de difusão.

Alkatan *et al.* (1997) estudaram a cinética de dissolução da halita (NaCl) considerando um modelo que representa a variação temporal do coeficiente de cada íon do sal. Como mostra a Equação 7.

$$\frac{dmNa^+}{dt} = \frac{dmCl^-}{dt} = k_t \cdot (C_{sat} - C^*) \quad (7)$$

Onde, t é o tempo, C_{sat} é a concentração de saturação da halita no meio líquido, C^* é a concentração instantânea da halita no meio líquido, k_t é o coeficiente de transferência de massa determinado pela relação entre o coeficiente de difusão D_{AB} e o coeficiente da camada limite δ , demonstrado pela Equação 8.

$$k_t = \frac{D_{AB}}{\delta} \quad (8)$$

Visando conhecer um pouco mais sobre o estudo da cinética de dissolução de sais em fluidos de perfuração, o Laboratório de Escoamento de Fluidos (LEF), vem desenvolvendo ao longo dos anos alguns trabalhos nessa área, tendo início com o estudo realizado por Magalhães *et al.* (2011).

Magalhães *et al.* (2011) realizaram o estudo da determinação do coeficiente de transferência de massa do NaCl em água em um tanque de mistura agitado. O modelo utilizado foi uma adaptação do modelo proposto por Aksel'rud *et al.* (1992), Equação 9.

$$\frac{dC}{dt} = \frac{k \cdot A_p (C^* - C)}{V} \quad (9)$$

Onde k é o coeficiente de transferência de massa, A_p é a área superficial para uma população de sólidos, C^* é a concentração de saturação, C é a concentração instantânea do NaCl e V é o volume da solução.

Ao invés de considerar a área de uma partícula para transferência de massa, os autores consideraram a área de uma população, através da Equação 10.

$$A = \frac{\pi \cdot N_p}{\emptyset} \cdot \left(\frac{6(m_p - V(C - C_{inicial}))}{\rho_s \cdot \pi \cdot N_p} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (10)$$

Onde A é a área superficial da população, \emptyset é a esfericidade da partícula, m_p é a massa total da população, V é o volume total da solução, ρ_s é a densidade do sólido, $C_{inicial}$ é a concentração inicial do fluido e N_p é o número de partículas da população, dada pela Equação 11.

$$N_p = \frac{6m_p}{\rho_p \cdot \pi \cdot d_p^3} \quad (11)$$

Onde m_p é a massa total da amostra, ρ_p é a massa específica do sólido, d_p é o volume de uma partícula considerada esférica.

Observou-se que os valores de k encontrados variaram de $1,55 \times 10^{-5}$ a $8,94 \times 10^{-5}$ m/s de acordo com a temperatura avaliada. Os autores perceberam que quanto maior a velocidade de agitação e temperatura, maior o valor de k .

Patrão (2012) estudou a dissolução de partículas de NaCl em suspensão no escoamento em salmoura com concentração fixa de 32 g/L (concentração de sal na água do mar). O escoamento foi avaliado através de um sistema de calhas de 29 m de comprimento. Tomadas de concentração foram dispostas ao longo da estrutura, permitindo o levantamento experimental do perfil de concentração em diferentes condições operacionais.

O modelo utilizado foi o modelo adaptado de Magalhães *et al.* (2011). O modelo consiste em um sistema de três equações diferenciais parciais (EDP's), considerando o balanço de massa de sal na fase líquida, o balanço de massa de sal na fase sólida e o balanço global de energia para a mistura (sólido/solução). O coeficiente de transferência global calculado foi de $5,44 \times 10^{-4}$ m/s com desvio de $1,8 \times 10^{-5}$ m/s.

O autor observou que o aumento do comprimento da calha, favorece a dissolução de sal e que o aumento da concentração de sal na solução de alimentação prejudica o processo de dissolução, devido ao efeito do íon comum.

Dando continuidade ao trabalho de Patrão (2012), Martins (2014) estudou a dissolução de NaCl em escoamento em salmoura em diferentes concentrações (32, 90, 175 e 258 g/L).

A modelagem matemática utilizada foi a mesma, baseada na conservação de massa das fases sólida e líquida. O valor do coeficiente de transferência de massa encontrado variou de $1,84 \times 10^{-4}$ a $5,4 \times 10^{-4}$ m/s.

Foi observado que quanto maior a concentração de sal na salmoura, mais lenta é a dissolução, devido a competição entre os sólidos em contato com o solvente (menor o valor de k). Essa relação, pode ser vista na Figura 11.

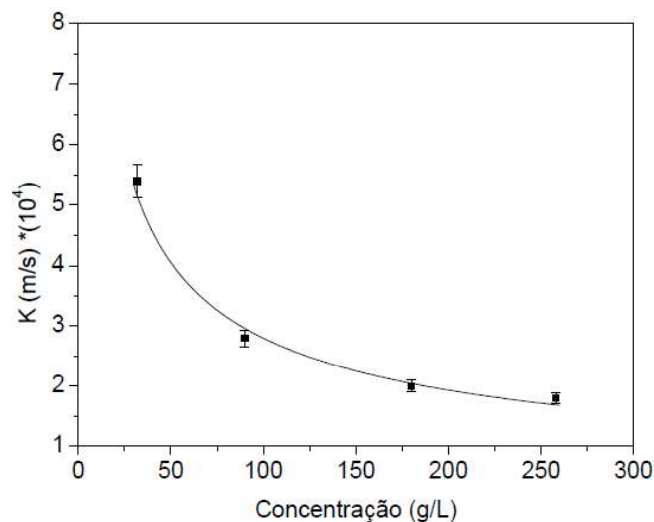


Figura 11. k em função da concentração da fase líquida (Fonte: Martins, 2014).

Magalhães *et al.* (2014) estudaram a dissolução do NaCl em água em dois tipos de unidades experimentais, um tanque de mistura agitado e uma unidade de escoamento em calhas de 6 m, com o objetivo de avaliar os efeitos da temperatura e do grau de agitação na cinética de dissolução.

A Figura 12 apresenta o diagrama esquemático da unidade de escoamento de sais.

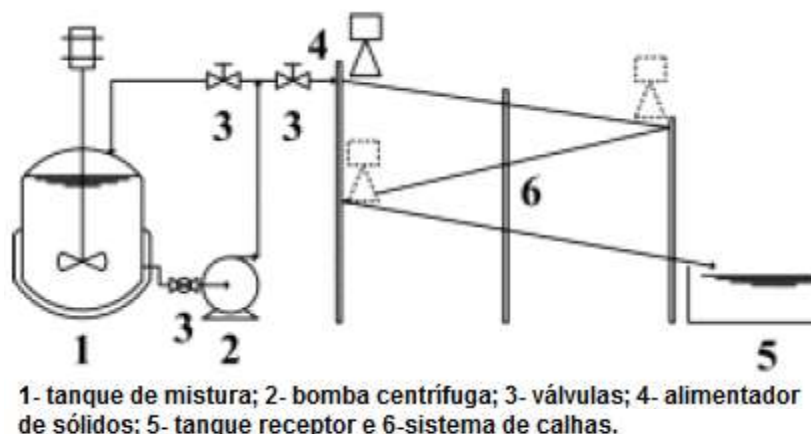


Figura 12. Diagrama esquemático da unidade de escoamento de sais (Adaptado de: Magalhães *et al.*, 2014).

O modelo proposto para a dissolução no tanque de mistura é baseado no acúmulo de sal na fase líquida. Para o modelo proposto para a dissolução na unidade de escoamento, foi considerado que a interface sólido-líquido e solução-ambiente estão em equilíbrio térmico e foi adotada também a hipótese de que a velocidade relativa entre sólido e a solução é zero. O modelo consistia em duas EDP's, baseado na conservação de massa para as fases sólida e líquida.

Foi observado que houve um aumento na cinética de dissolução à medida em que a temperatura e a velocidade rotação aumentam, por se tratar de duas condições que afetam a camada limite de transferência de massa.

Meneses (2016) estudou a dissolução de NaCl em fluidos não newtonianos contendo goma xantana. Os estudos de cinética foram desenvolvidos em um tanque de mistura, objetivando o estudo da cinética de dissolução com o tempo em diferentes condições

experimentais. Foram preparados fluidos com diferentes concentrações de goma xantana e diferentes concentrações iniciais de sal.

A modelagem matemática foi adaptada de Patrão (2012) e Martins (2014), também sendo baseada na conservação de massa para as fases sólida e líquida, porém foi considerado que o tamanho médio da partícula de sal varia com o tempo.

Os valores de k encontrados pelo autor variaram de 0,526 a $0,803 \times 10^{-4}$. O autor observou que houve um decréscimo do valor do coeficiente convectivo de transferência de massa com o aumento da concentração de goma xantana. O mesmo comportamento foi observado para o aumento da concentração de sal. Esse decréscimo indica que a dissolução ocorreu mais lentamente com o aumento das concentrações.

Carvalho (2017) estudou a dissolução de partículas de NaCl em fluidos base água viscosificados com bentonita. Foram preparados fluidos com diferentes concentrações de bentonita (10, 15 e 20 lb/bbl) e sal (0, 32, 96 e 108 g/L).

A modelagem matemática utilizada foi a mesma adotada por Meneses (2016), baseado na conservação de massa para as fases sólida e líquida e na variação do diâmetro médio da partícula de sal com o tempo. Foi observado que a dissolução ocorreu de forma mais efetiva nos primeiros segundos do teste, devido a redução do número de partículas em solução relacionado à redução na área de transferência de massa. Além disso, o aumento da concentração de sal em suspensão, diminui a força motriz do processo de dissolução.

Dando continuidade aos trabalhos desenvolvidos no LEF, o trabalho desenvolvido nessa dissertação estuda a cinética de dissolução de partículas de NaCl em fluidos de perfuração a base de água e glicerina. Não foram encontrados na literatura trabalhos que estudem o comportamento da dissolução de sal e o coeficiente convectivo de transferência de massa em fluidos de perfuração contendo glicerina. A Tabela 8 apresenta o coeficiente global de transferência de massa para os referidos trabalhos.

Tabela 8. Comparação do coeficiente global para os trabalhos anteriores.

| Autores | Valores de k (10⁻⁴ m/s) | Fluido | Condições operacionais |
|-----------------------------------|---|-------------------------|---|
| Aksel'rud <i>et al.</i> (1992) | 1,0 | Água | Partículas cilíndricas, área interfacial constante, leito fluidizado, diferentes tipos de sais. |
| Magalhães <i>et al.</i> (2011) | 0,155 - 0,894 | Água | Diâmetro medindo em média 1,5 mm, sistema agitado em tanque de mistura, sistema turbulento, concentração variada de sal. |
| Patrão (2012) | 5,44 | Água | Unidade de escoamento em calha, diâmetro médio das partículas constante, concentração inicial de sal de 32 g/L. |
| Martins (2014) | 1,8 - 5,4 | Água | Diâmetro médio de partículas de 1,71 mm unidade de escoamento em calha, concentrações iniciais de sal de 32, 90, 175 e 258 g/L. |
| Meneses (2016) | 0,526 - 0,803 | Solução de goma xantana | Diâmetro médio de partículas de 1,34 mm, sistema agitado em tanque de mistura, sistema plenamente turbulento, diâmetro médio das partículas variável, concentrações iniciais de sal de 32, 65 e 98 g/L. |
| Carvalho (2017) | 0,250 - 0,792 | Suspensão de bentonita | Diâmetro médio de 1,34 mm, sistema agitado em tanque de mistura, regime turbulento, diâmetro médio variável, concentrações iniciais de sal de 32, 96 e 180 g/L. |

Fonte: Adaptado de Carvalho (2017).

CAPÍTULO III

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo foram abordados os materiais e equipamentos utilizados, assim como as técnicas empregadas para o desenvolvimento dos experimentos de caracterização, cinética e o descritivo da modelagem matemática.

O objetivo do trabalho foi avaliar a dissolução de partículas de NaCl em fluidos de perfuração contendo glicerina. Foi estudada a cinética de dissolução de partículas de sal com fluidos compostos por misturas de glicerina e água. Foram determinadas as concentrações de saturação de sal na mistura e a cinética de dissolução, bem como o coeficiente convectivo de transferência de massa com base em um modelo matemático.

Para a realização deste trabalho foram utilizados os seguintes materiais:

- Água deionizada (Deionizador DE 1800 Evolution);
- Glicerina P.A. bidestilada, $\rho = 1,26 \text{ g/cm}^3$ (Proquímios);
- Glicerina Bruta (COPPE);
- Sal comercial refinado (Cisne);
- Calcita M-2000 (Vale do Juquiá);
- Papel de filtro (OFITE).

O presente trabalho foi dividido em 4 partes, sendo elas:

- I. Preparo dos fluidos – esta etapa aborda a preparação dos fluidos com diferentes concentrações de glicerina pura e do fluido preparado com a glicerina bruta;
- II. Caracterização – esta etapa aborda a caracterização dos sólidos, das gliceras utilizadas e dos fluidos preparados. Para caracterização dos sólidos, foi utilizada a técnica de picnometria e análise granulométrica. As gliceras foram avaliadas quanto a estabilidade térmica, pH, densidade e viscosidade. Adicionalmente, na glicerina bruta, foi avaliado também a fração de metanol e água presentes. Os fluidos preparados foram avaliados quanto a estabilidade térmica, pH, densidade, viscosidade (antes e após a adição de partículas de sal) e volume de filtrado.
- III. Testes de cinética – esta etapa aborda os testes de cinética visando avaliar a dissolução de NaCl na mistura glicerina e água. Foram utilizadas 3 concentrações distintas de sal e diferentes velocidades de agitação;
- IV. Modelagem matemática – nesta etapa, com os dados obtidos e a modelagem computacional já disponível, foi possível estimar o coeficiente de transferência de massa global. Foram realizadas simulações computacionais para geração dos gráficos comparativos entre os resultados experimentais e os simulados.

O fluxograma da Figura 13 representa a metodologia adotada.

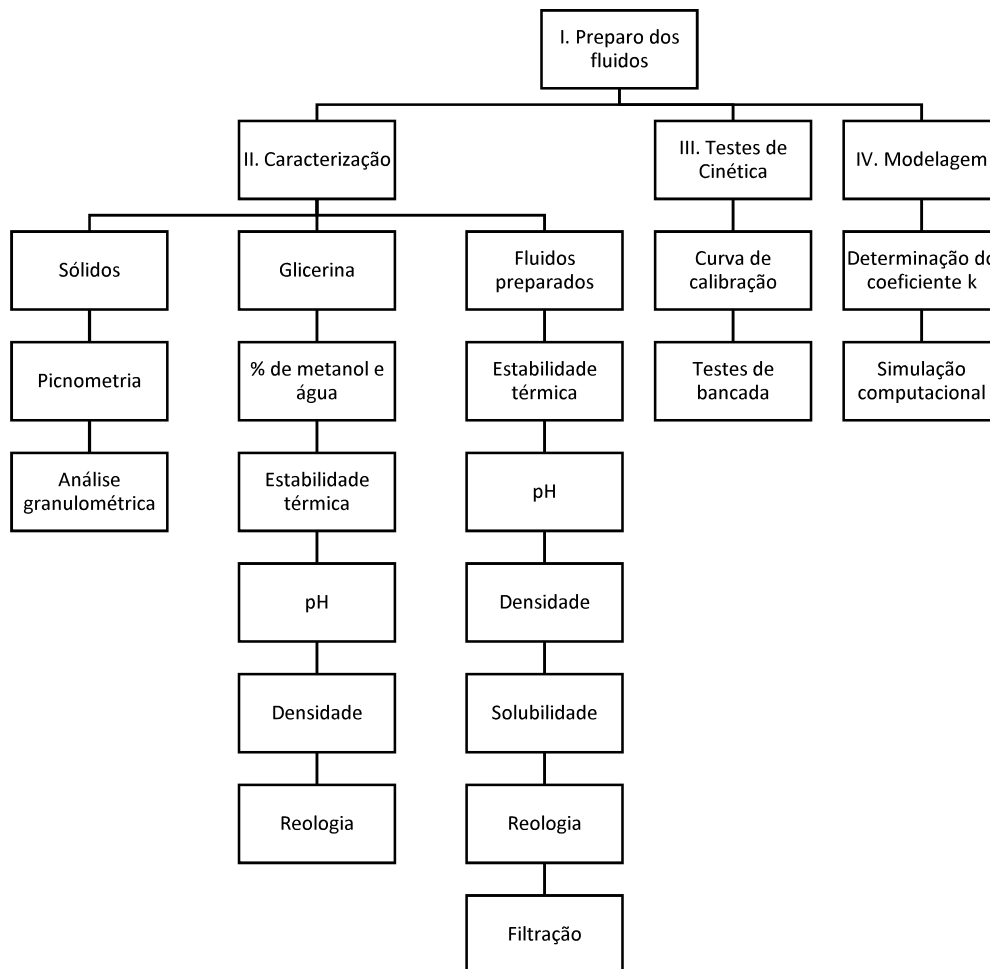


Figura 13. Fluxograma da metodologia adotada.

3.1 Preparo dos fluidos

Para o preparo dos fluidos, utilizou-se a glicerina bruta, glicerina pura e água deionizada. O teor de glicerina foi variado de forma a avaliar a influência da glicerina nas propriedades do fluido. A razão glicerina/água estudada nos testes de filtração e cinética foi a razão 50:50, por ser uma razão típica de fluidos empregados em campos de petróleo.

Foram preparados 10 fluidos no total. Os fluidos foram agitados durante 20 minutos em agitador mecânico (Fisatom), para completa homogeneização. O volume de fluido preparado foi de 400 ml. A Tabela 9 a seguir, mostra a composição de cada fluido.

Tabela 9. Composição dos fluidos preparados.

| | 1 | 2 | 3* | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10* |
|----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Glicerina (ml) | 0 | 200 | 200 | 240 | 280 | 320 | 360 | 380 | 400 | 400 |
| Água (ml) | 100 | 200 | 200 | 160 | 120 | 80 | 40 | 20 | 0 | 0 |
| Razão glicerina/água | 0:100 | 50:50 | 50:50 | 60:40 | 70:30 | 80:20 | 90:10 | 95:05 | 100:0 | 100:0 |

* Fluido preparado com a glicerina bruta.

3.2 Caracterização dos sólidos, das glicerinas e dos fluidos preparados

O material particulado utilizado para os testes de solubilidade, densidade e cinética foi o cloreto de sódio (NaCl), e para os testes de filtração foi utilizado o carbonato de cálcio (CaCO₃).

As glicerinas utilizadas nesse trabalho foram a glicerina pura e a glicerina bruta. Ambas foram avaliadas quanto a densidade, pH, viscosidade, estabilidade térmica (*cloud point temperature*) e adicionalmente na glicerina bruta, foi avaliado também o teor de metanol e água presentes na amostra. As caracterizações serão descritas a seguir.

3.2.1 Picnometria

O experimento de picnometria foi realizado em triplicata para determinação da densidade do carbonato de cálcio. A densidade do cloreto de sódio (NaCl) está disponível na literatura e equivale a 2,16 g/cm³ (FELTRE, 2004).

O picnômetro (Figura 14) foi utilizado para determinação da densidade da calcita. Inicialmente, aferiu-se o valor em gramas (em uma balança digital de precisão) da massa do picnômetro vazio (m_1), seguido da massa do picnômetro + massa de sólidos (m_2), a massa do picnômetro + massa de sólidos + massa de líquido (m_3) e por último, a massa do picnômetro + líquido (m_4). O líquido utilizado foi a água. Utilizando a Equação 12, pode-se calcular a densidade do sólido (PEÇANHA, 2014).

$$\rho = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_4 - m_1) - (m_3 - m_2)} \times \rho_{referência} \quad (12)$$



Figura 14. Picnômetro (Fonte: Splabor, 2017).

3.2.2 Análise granulométrica

a) Carbonato de cálcio (CaCO₃)

Para fazer a análise granulométrica do carbonato de cálcio, foi utilizado o equipamento Malvern Mastersizer 2000, conforme mostra a Figura 15. A distribuição de tamanho foi obtida pela técnica de difração a laser. A técnica mede a distribuição das partículas por medição da variação angular da difração de luz à medida em que o laser interage com as partículas dispersas da amostra. Partículas grandes dispersam a luz em ângulos pequenos enquanto que partículas pequenas, dispersam a luz em ângulos grandes em relação ao feixe de laser. O tamanho das partículas é indicado como o diâmetro de uma esfera de volume ou área equivalente (MALVERN, 2017).

Os resultados são apresentados em percentual do volume e o equipamento permite analisar uma faixa de tamanhos que varia entre 0,02 e 2000 μm . Foi utilizada a água para a análise da calcita.



Figura 15. Analisador de partículas com difração a laser (Fonte: Malvern, 2017).

b) Cloreto de sódio (NaCl)

Para a determinação do tamanho médio da partícula de sal, foi realizado um ensaio de imagem com o microscópio *Particle View V19* (Figura 16). O teste de imagem dinâmico foi realizado em uma solução contendo n-parafina e cloreto de sódio. A solução foi submetida a agitação e após calibração do equipamento (foco, posicionamento da lente e luz de fundo), imagens foram coletadas de 2 em 2 segundos durante 5 minutos.



Figura 16. Particle View V19 (Fonte: Mettler Toledo, 2017).

A técnica de análise de imagens baseia-se na análise computacional de imagens de modo que o número de imagens é a base para a representação da distribuição de tamanho de partículas (CREMASCO, 2002). A partir das imagens, é possível obter informações sobre o formato das partículas e medições relativas ao diâmetro das partículas, conhecidas como diâmetro de Feret, que é a distância entre duas tangentes em lados opostos da partícula.

Após obtenção das imagens, estas foram tratadas no software ParticleView V19 para determinação do diâmetro médio das partículas de sal, com o auxílio de uma ferramenta de medição do próprio software.

3.2.3 Teor de metanol e H₂O

O objetivo do teste foi avaliar o teor de metanol e água presentes na amostra de glicerina bruta. O teor de metanol presente na amostra é um dado importante pois ainda que exposições curtas aos vapores de metanol não devam causar efeitos prejudiciais, quando se tornam diárias, podem resultar em acúmulo de metanol suficiente para provocar danos à saúde, conforme observado por Pereira (1998).

A amostra de glicerina bruta foi pesada antes e depois de ser colocada em estufa por 12 horas. A amostra foi acondicionada em um béquer e em seguida, colocada na estufa. Para avaliação do teor de metanol, a estufa foi aquecida a 70 °C e para avaliação do teor de água, foi aquecida a 110 °C.

3.2.4 *Cloud Point Temperature*

O teste de *cloud point* objetivou avaliar a estabilidade térmica da glicerina pura e bruta utilizada na formulação dos fluidos de perfuração. Essa propriedade é importante, uma vez que durante a perfuração, os fluidos de perfuração serão expostos a diferentes perfis de pressão e temperatura.

As amostras foram colocadas dentro de um tubo de ensaio e este foi colocado dentro de um béquer contendo óleo mineral (Figura 17), o qual foi posto em uma chapa de aquecimento a 50, 70, 100 e 130 °C. A temperatura foi monitorada por um termômetro para observar o aparecimento ou não da separação de fases.



Figura 17. Teste de *cloud point temperature*.

3.2.5 pH

O pH é uma propriedade importante para os fluidos de perfuração pois está diretamente relacionado à corrosão dos equipamentos. Geralmente as lamas apresentam

pH básico pois valores ácidos contribuem para acelerar o processo de corrosão além de intensificar a dispersão em formações argilosas.

Os ensaios de pH foram realizados no pHmetro de bancada, marca Bel Engineering (Figura 18). Antes da realização do ensaio, foi feita a calibração do equipamento. A calibração é feita mergulhando o pHmetro em 3 soluções-tampão de pH conhecido. Os valores utilizados para calibração foram 4, 7 e 10.



Figura 18. pHmetro digital (Fonte: Bel Equipamentos, 2017).

Os ensaios foram realizados em pHmetro digital de bancada com precisão de 0,01 pH. As análises foram realizadas em triplicata, totalizando 27 experimentos, em temperatura ambiente após preparo dos fluidos.

3.2.6 Densidade

A densidade do fluido está diretamente relacionada à estabilidade do poço, uma vez que a lama precisa apresentar uma densidade específica de forma a controlar as pressões naturais das formações.

Após o preparo dos fluidos, a densidade foi medida em uma balança de lama pressurizada (Figura 19).



Figura 19. Balança de lama pressurizada (Fonte: Handom, 2017).

O procedimento experimental consiste em: encher o recipiente da balança com o fluido desejado, certificar-se que as bolhas foram removidas e limpar o recipiente caso o fluido tenha sido derramado, equilibrar a balança com o peso móvel e por fim, ler na régua graduada o valor da densidade na unidade desejada.

Os valores foram lidos em lb/gal com precisão de 0,05 e utilizando 0,119826 como fator de conversão, obtiveram-se os valores em g/cm^3 .

3.2.7 Solubilidade

A solubilidade é uma propriedade importante uma vez que durante a perfuração em camadas salinas, os cascalhos de sal gerados tendem a se dissolver no fluido de perfuração durante seu transporte até a superfície e essa dissolução, pode afetar as propriedades físico-químicas dos fluidos.

Para o cálculo da solubilidade de sal, adicionou-se sal no fluido e este, foi posto em agitação no agitador mecânico (Fisatom) e em um banho termostático a 25 °C para controle da temperatura. Após determinado tempo, verificou-se visualmente se havia partículas de sal no fundo do recipiente. Em caso negativo, adicionava-se sal até completar o tempo do experimento de 2 horas e meia ou, em caso afirmativo, colocava-se o fluido em agitação, respeitando o tempo total do experimento. Todos os fluidos foram feitos em triplicata, totalizando 24 experimentos.

3.2.8 Testes de reologia

Na operação de perfuração, o controle das propriedades reológicas é fundamental pois elas auxiliam a remoção dos cascalhos gerados e ainda influenciam na taxa de penetração da broca.

O objetivo dos testes reológicos foi obter as curvas de fluxo dos fluidos preparados. Após o preparo dos fluidos, colocou-se uma amostra do mesmo, no copo do viscosímetro Fann 35A (Figura 20) para análise.



Figura 20. Viscosímetro Fann 35 A (Fonte: Fann, 2017).

O procedimento experimental consiste em colocar o copo com a amostra de fluido sobre a plataforma e em seguida, elevá-la até que o nível do fluido coincida com o traço de referência do cilindro externo. A velocidade de rotação é selecionada pelo operador, onde um cilindro externo, que é o rotor da máquina, gira concentricamente a um cilindro interno, também chamado de bob, que permanece fixo. Quando o viscosímetro está ligado, com a amostra entre os dois cilindros, o cisalhamento do fluido é transferido ao cilindro interno, na qual o fluido sofre uma força de arraste. No leitor do viscosímetro, existe um ponteiro que está ligado a mola de torção acoplada ao cilindro interno. Este ponteiro indica a deflexão da mola, medida em graus (MACHADO, 2002).

Foram feitas as leituras a 600, 300, 200, 100, 6 e 3 rpm. Dessa maneira, obteve-se os valores das leituras L_{600} , L_{300} , L_{200} , L_{100} , L_6 e L_3 respectivamente.

A partir da velocidade de rotação e do ângulo de deflexão pode-se calcular a viscosidade, tensão de cisalhamento e taxa de cisalhamento, de acordo com as Equações 13, 14 e 15, retiradas do manual do equipamento.

$$\mu = \frac{k_1 \cdot k_2}{k_3} \cdot \frac{\theta}{N} \cdot 100 \quad (13)$$

$$\tau = k_1 \cdot k_2 \cdot \theta \quad (14)$$

$$\gamma = k_3 \cdot N \quad (15)$$

Sendo μ a viscosidade do fluido, τ a tensão de cisalhamento, γ a taxa de cisalhamento, θ o ângulo de deflexão lido no equipamento, k_1 , k_2 e k_3 constantes do equipamento.

As constantes k_1 , k_2 e k_3 , Tabela 10, foram obtidas no manual do fabricante e dependem do modelo do rotor, bob e mola de torção utilizadas.

Tabela 10. Constantes do viscosímetro Fann 35A.

| Constante | Valor | Unidade |
|-----------|--------|---------------------|
| k1 | 386 | (dina.cm)/ θ |
| k2 | 0,0132 | 1/cm ³ |
| k3 | 1,7023 | 1/s.rpm |

Fonte: Manual do fabricante.

Após aquisição dos dados, estes foram tratados no software *Origin 8.5.1* para obtenção das curvas de fluxo.

Devido à elevada viscosidade da glicerina, os fluidos que continham maior fração desta, apresentaram-se mais viscosos, não sendo possível realizar a análise no equipamento, sendo necessário o uso do reômetro para a continuação das análises.

As análises foram realizadas em um reômetro Haake RheoStress 1 da Thermo Scientific, empregando a geometria de cilindros coaxiais, utilizando o copo de medição DG43 e o rotor cilíndrico DG43 Ti. A Figura 21 apresenta o reômetro e a Figura 22 o tipo de geometria utilizado.



Figura 21. Reômetro Haake (Fonte: Thermofisher, 2017).



Figura 22. Geometria de cilindros coaxiais (Fonte: Carvalho, 2017).

Os ensaios foram realizados com taxa de deformação controlada, variando no intervalo de 0 a 1021 s^{-1} durante 120 segundos. O controle térmico foi realizado com o auxílio do banho termostático Haake modelo k10, com temperatura constante de $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

Foram obtidos dados de tensão e taxa de cisalhamento e viscosidade dos fluidos, que em seguida foram tratados no software *Origin 8.5.1* para obtenção das curvas de fluxo.

3.2.9 Testes de filtração

A análise de filtrado é utilizada para avaliação das condições de fundo do poço. Ele permite avaliar se o fluido de perfuração é suficiente para a formação de um reboco fino e permeável ou se é necessário o uso de um aditivo específico para controlar o volume de filtrado, evitando assim, danos à formação perfurada.

O fluido escolhido para o teste de filtração foi o fluido 2 (50:50 preparado com glicerina pura), por ser uma formulação típica de fluidos de perfuração. O objetivo do teste de filtração foi avaliar o volume de filtrado.

Os experimentos foram realizados em uma célula de filtração HTHP (Figura 23), usando papel de filtro da marca OFITE como meio filtrante. O papel de filtro tem diâmetro $2 \frac{1}{2} \text{ in}$ (6,35 cm). Maiores detalhes do papel de filtro estão descritos na Tabela 11.



Figura 23. Célula HTHP (Fonte: Calabrez, 2013).

Tabela 11. Dados do meio filtrante.

| Marca | Diâmetro (mm) | Área de filtração (cm ²) | Peso específico (g/m ²) | Espessura (µm) | Retenção de partículas (µm) |
|-------|---------------|--------------------------------------|-------------------------------------|----------------|-----------------------------|
| OFITE | 63,50 | 31,67 | 96 | 115 | 2,70 |

A metodologia utilizada para os ensaios de filtração é citada a seguir. Após a formulação dos fluidos, estes foram colocados no interior da célula de filtração com volume de aproximadamente 250 cm³ e então, foram encaixados o papel de filtro e tela com válvula de saída de filtrado. A bomba foi ligada para que a água pudesse exercer a pressão sobre o fluido. O volume de filtrado foi recolhido em um béquer, logo abaixo da válvula, sobre uma balança. Os valores de massa de filtrado foram anotados durante toda a filtração, para em seguida fazer a construção do gráfico volume de filtrado *versus* tempo de filtração (CALABREZ, 2013).

Os ensaios medem volume de filtrado em função do tempo. O experimento foi feito em triplicata, com pressão controlada de 100 psi, em um intervalo de tempo de 30 minutos.

3.3 Testes de cinética

O estudo da cinética de dissolução é importante pois um dos grandes problemas enfrentados em perfurações nas camadas salinas é a dissolução de sais no fluido de perfuração. Uma dissolução descontrolada apresenta riscos para a operação, devido a mudanças nas propriedades dos fluidos.

Os testes de cinética objetivaram avaliar a dissolução de partículas de sal em função do tempo em fluidos contendo água, glicerina, partículas de sal ou sal dissolvido. O fluido escolhido para os testes de cinética foi o fluido 2 (50:50 preparado com glicerina pura) e fluido 3* (50:50 preparado com glicerina bruta), por ser uma composição de fluido típica empregado na perfuração de poços de petróleo e gás.

O sistema de agitação foi dimensionado a partir de relações citadas por Cremasco (2002) (Tabela 12). O aparato experimental é composto por um sistema de mistura, um agitador mecânico (Figura 24) com 2 hélices navais, que garantem uma maior capacidade de mistura ao longo do recipiente, um banho termostático (Figura 25), para controle da temperatura e um medidor de condutividade da Seven Compact (Figura 26).

Tabela 12. Dimensões de projeto para o sistema de agitação.

| Razão | Dimensões (Cremasco, 2002) | Dimensões calculadas para o projeto |
|-------|-------------------------------|--|
| D/T | 1/4 a 1/3 | 1/4 |
| H/T | 1 | 1 |
| C/T | 1/6 a 1/2 | 1/3 |

Onde D é o diâmetro do impelidor, T é o diâmetro do tanque, H é a altura do líquido dentro do tanque, C é a distância entre o fundo do tanque e o impelidor. Fonte: Cremasco (2002).



Figura 24. Agitador mecânico Fisatom (Fonte: Fisatom, 2017).



Figura 25. Banho termostático Brookfield TC 550 (Fonte: Brookfield, 2017).



Figura 26. Condutivímetro SevenCompact (Fonte: Mettler Toledo, 2017).

A visão global da unidade experimental está representada na Figura 27.



Figura 27. Visão global da unidade experimental.

3.3.1 Curva de calibração

Como a concentração de sal é dada de maneira indireta, é necessário construir uma curva de calibração prévia, onde a condutividade está relacionada com a quantidade de sal dissolvido. A calibração tinha como ponto inicial 20 g de sal sendo adicionados 20 g de sal a cada 15 minutos até atingir a saturação. A condutividade foi medida até a estabilidade. A temperatura de realização dos ensaios e calibração foi de 25 °C e a velocidade de agitação foi de 2000 rpm.

3.3.2 Testes de bancada

Os fluidos avaliados foram os fluidos 2 (glicerina pura) e 3* (glicerina bruta). Para a realização dos ensaios, foi preparado 1 L do fluido (500 ml de glicerina e 500 ml de água) e em seguida, adicionou-se 16 g de sal (a concentração de sal na água do mar equivale a 32 g/L). Para o fluido 2, foram avaliados fluidos contendo 190 g/L de sal (saturado), 1/3 do valor de saturação (63,3 g/L) e 2/3 do valor de saturação (126,7 g/L). Para o fluido 3*, foram avaliados fluidos contendo 2/3 do valor de saturação (91,7 g/L) e

1/3 do valor de saturação (45,8 g/L). A Tabela 13 apresenta as condições experimentais do teste de cinética.

Tabela 13: Condições experimentais do teste de cinética.

| Fluido | Razão glicerina/água | Concentração inicial de sal no fluido (C_0) | Concentração de sal no fluido (C) | Observação |
|--------|----------------------|---|---------------------------------------|---------------------------|
| 2 | 50:50 | 16 g | 190 g | Valor de saturação |
| | | | 126,7 g | 2/3 do valor de saturação |
| | | | 63,3 g | 1/3 do valor de saturação |
| 3* | 50:50 | 16 g | 91,7 g | 2/3 do valor de saturação |
| | | | 45,8 g | 1/3 do valor de saturação |

* Fluido preparado com glicerina bruta

Após 5 minutos de agitação, adicionou-se a massa de sal. Neste momento, o cronômetro foi acionado e a cada 5 segundos anotou-se a condutividade até atingir 10 minutos, após esse tempo, anotou-se o valor da condutividade de 10 em 10 minutos, até completar o tempo total de ensaio. O tempo total de ensaio varia de acordo com a rotação utilizada, para alta rotação (2000 – 1000 rpm) o ensaio dura 1 hora e para baixa rotação (500 – 900 rpm) dura 2 horas.

Os dados de condutividade foram transformados em concentração de sal utilizando a curva de calibração. A concentração foi então inserida no programa para estimação do coeficiente global de transferência de massa.

O número de Reynolds do sistema agitado foi calculado a partir da Equação 16.

$$Re_{tq} = \frac{D^2 \cdot N \cdot \rho_f}{\mu} \quad (16)$$

Onde, D é o diâmetro do impelidor, N é a rotação do impelidor, ρ_f é a massa específica do fluido, μ é a viscosidade do fluido e Re_{tq} é o número de Reynolds para o tanque agitado.

3.4 Modelagem matemática

Meneses (2016) e Carvalho (2017) utilizaram um modelo matemático baseado no balanço de massa para as fases líquida e sólida do processo. Como se trata de um processo de dissolução, o fluido utilizado representa a fase líquida enquanto que as partículas de sal constituem a fase sólida.

O modelo é constituído por 2 equações diferenciais parciais (EDP's), onde uma equação refere-se a fase líquida e a outra equação refere-se a fase sólida. A partir da solução das EDP's, é possível avaliar como a concentração do fluido e a fração volumétrica dos sólidos variam ao longo do espaço e tempo. O modelo é representado pelas equações 17 e 18.

Balanço de massa para a fase líquida:

$$\frac{\partial}{\partial t} C(z, t) + v_{z,f} \left(\frac{\partial}{\partial z} C(z, t) \right) = k \cdot a \cdot (C^* - C(z, t)) \quad (17)$$

$$C.I., (Z, 0) = C_f$$

$$C.I., C(0, t) = C_f$$

Balço de massa para a fase s3lida:

$$\varepsilon_s \left(\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_s(z, t) + v_{z,s} \left(\frac{\partial}{\partial t} \varepsilon_s(z, t) \right) \right) = -k \cdot a \cdot (C^* - C(z, t)) \quad (18)$$

$$C.I., \varepsilon_s(Z, 0) = \varepsilon_{s0}$$

$$C.I., \varepsilon_s(0, t) = \varepsilon_{s0}$$

Onde, C 3 a concentra33o da fase l3quida variando no espa3o e tempo, $v_{z,F}$ 3 a velocidade m3dia do fluido, $v_{z,S}$ 3 a velocidade m3dia do s3lido, k 3 o coeficiente global de transfer3ncia de massa, a 3 a 3rea espec3fica da transfer3ncia de massa, ρ_s 3 a massa espec3fica do cloreto de s3dio, ε_s 3 a fra33o volum3trica de s3lidos variando no espa3o e tempo e $v_{z,F} \sim v_{z,S}$.

Observa-se que as equa33es possuem sinais contr3rios na taxa de dissolu33o. O sinal negativo na fase s3lida, indica a dire33o do fluxo de massa durante a dissolu33o. Sabe-se que no processo de dissolu33o, o fluxo m3ssico ocorre da fase s3lida para a fase l3quida. Portanto, a concentra33o da fase s3lida decresce com o tempo (sinal negativo) enquanto que a concentra33o da fase l3quida aumenta com o tempo (sinal positivo). O coeficiente de transfer3ncia de massa k , define a taxa com que os 3ions saem da fase s3lida para a fase l3quida.

Algumas hip3teses foram adotadas para a resolu33o das equa33es diferenciais no trabalho de Carvalho (2017) e ser3o adotadas nesse trabalho, sendo elas:

- Regime transiente;
- Regime plenamente turbulento com velocidade m3dia constante;
- Fluido incompress3vel;
- Sistema isot3rmico;
- Concentra33o de satura33o constante;
- Escoamento ocorre em duas fases: fase s3lida (part3culas de sal) e fase l3quida (suspens3o de 3gua, glicerina e sal dissolvido).

A 3rea espec3fica de transfer3ncia de massa 3 a 3rea superficial dispon3vel para a ocorr3ncia da transfer3ncia de massa por unidade de volume, representada na equa33o 19.

$$a = \frac{6 \cdot \varepsilon_s(z, t)}{D_p} \quad (19)$$

Onde, ε_s 3 a fra33o de s3lidos por unidade de tempo e $\overline{D_p}$ 3 o di3metro m3dio da part3cula de sal, que 3 dado pelo di3metro m3dio de Sauter, dado pela equa33o 20.

$$\overline{D_p} = \frac{1}{\int_0^1 \frac{dx}{dp}} \quad (20)$$

Onde x 3 a fra33o m3ssica de sal.

Patr3o (2012) e Martins (2014) consideraram que a part3cula tem o di3metro m3dio constante e igual ao di3metro m3dio de Sauter. Isso implica em uma simplifica33o dos c3lculos e n3o representatividade com a realidade. Meneses (2016) prop3o uma

modificação na equação para representar a variação temporal do tamanho das partículas com o tempo. O algebrismo pode ser obtido no referido trabalho.

A equação diferencial referente à variação temporal do tamanho médio das partículas de sal com o tempo, é representada na equação 21.

$$\frac{d(dp)}{dt} = \frac{-2.k}{\rho_s} (C^* - C) \quad (21)$$

Onde d_p é o tamanho médio das partículas, k é o coeficiente de transferência de massa, ρ_s é a densidade do sólido, C^* é a concentração de saturação e C é a concentração de sal na solução.

Como trata-se de um tanque de agitação, o termo referente à variação no espaço pode ser desprezado. Dessa forma, a modelagem matemática utilizada é composta por um sistema de 4 equações, sendo 3 equações diferenciais ordinárias: balanço de massa para a fase líquida, balanço de massa para a fase sólida e variação do diâmetro médio das partículas com o tempo, além da área específica para a transferência de massa, dadas pelas equações 22, 23, 24 e 25.

Balanço de massa para a fase líquida:

$$\frac{dC(t)}{dt} = k.a.(C^* - C(t)) \quad (22)$$

C.I., $C(0) = C_0$

Balanço de massa para a fase sólida:

$$\frac{d\varepsilon_s(t)}{dt} = \frac{-k.a}{\rho_s} (C^* - C(t)) \quad (23)$$

C.I., $\varepsilon_0(0) = \varepsilon_{s0}$

Variação do diâmetro médio das partículas de sal:

$$\frac{d(dp)}{dt} = \frac{-2.k}{\rho_s} (C^* - C(t)) \quad (24)$$

C.I., $d_p(0) = d_{p0}$

Área de transferência de massa:

$$a(t) = \frac{6.\varepsilon_s(t)}{D_p(t)} \quad (25)$$

Onde, C é a concentração de sal no fluido, C^* é a concentração de saturação, k é o coeficiente global de transferência de massa, a é a área específica de transferência de massa, t é o tempo, ε_s é a fração volumétrica, ρ_s é a massa específica do cloreto de sódio e D_p é o diâmetro médio de Sauter da partícula de sal.

3.4.1 Variáveis do processo

A concentração inicial de sal nos fluidos foi fixa igual a 16 g/L (a concentração de sal na água do mar equivale a 32 g/L). A fração volumétrica de sólidos foi calculada para ambos os fluidos, levando-se em consideração a massa de sal dissolvido no fluido, ou seja, o valor da saturação de sal no fluido, 1/3 do valor da saturação e 2/3 do valor de saturação de sal no fluido. Os parâmetros necessários para resolução do modelo estão descritos na Tabela 14.

Tabela 14. Variáveis utilizadas no modelo a 25 °C.

| Descrição | Parâmetros | Valores | Bibliografia |
|---|-------------------|----------------------------|---------------------|
| Concentração de saturação de NaCl em água com glicerina pura | C^* | 190 g/L | Experimental |
| Concentração de saturação de NaCl em água com glicerina bruta | C^* | 137,5 g/L | Experimental |
| Concentração de sal no fluido (glicerina pura) | C | 190 g 126,7 g 63,3 g | Experimental |
| Concentração de sal no fluido (glicerina bruta) | C | 91,7 g 45,8 g | Experimental |
| Concentração inicial de sal | C_0 | 16 g/L | Calculado |
| Massa específica do NaCl | ρ_S | 2160 kg/m ³ | Feltre (2004) |
| Diâmetro médio das partículas de NaCl | d_p | 0,420 mm | Experimental |
| Fração volumétrica de sólidos (glicerina pura) | ε_0 | 0,088 0,060 0,031 | Calculado |
| Fração volumétrica de sólidos (glicerina bruta) | ε_0 | 0,045 0,023 | Calculado |

CAPÍTULO IV

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de todas as etapas realizadas nesse trabalho, sendo elas: preparo dos fluidos (4.1), caracterização (4.2), testes de cinética (4.3) e modelagem matemática (4.4).

4.1 Preparo dos fluidos

O tempo de agitação de 20 minutos foi suficiente para que os fluidos preparados com glicerina pura ficassem homogêneos, como pode ser visto na Figura 28.



Figura 28. Fluidos homogêneos após preparo.

Foi observado que quanto maior a fração de glicerina, maior a quantidade de bolhas formadas durante a agitação. Os fluidos 6 (80:20 glicerina/água), 7 (90:10 glicerina/água) e 8 (95:05 glicerina/água) apresentaram uma quantidade considerável de bolhas, sendo necessário esperar algumas horas (para remoção das bolhas) para que os próximos testes pudessem ser realizados.

Para a glicerina bruta, foi observado a formação de muita espuma (Figura 29) mesmo com baixa concentração de glicerina, evidenciando a presença de sabão e fosfolípidios como resíduos na amostra.

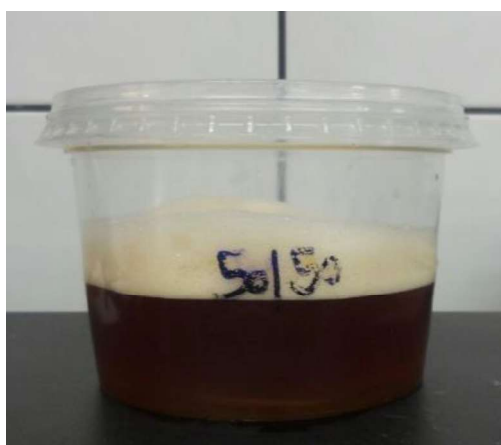


Figura 29. Fluido 3* (50:50 preparado com glicerina bruta).

4.2 Caracterização dos sólidos, da glicerina e dos fluidos preparados

4.2.1 Picnometria

O teste de picnometria foi realizado em triplicata para obtenção do valor da densidade da calcita, utilizada no teste de filtração.

Com base nos dados obtidos nos experimentos e na equação 12, foi realizado uma média da densidade obtida em cada experimento. A densidade média obtida foi de $2,69 \pm 0,22 \text{ g/cm}^3$. Este valor encontra-se compatível com valores citados na literatura (SILVA, 2017; ANTHONY *et al.*, 2003).

4.2.2 Análise granulométrica

a) Carbonato de cálcio (CaCO_3)

A análise granulométrica da calcita foi determinada no equipamento Malvern Mastersizer 2000. A Figura 30 apresenta o resultado da análise da calcita e indica o intervalo de tamanho entre 0,32 a 239,88 μm . A Tabela 15 a seguir, apresenta os valores de diâmetro médio calculados pelo software do programa.

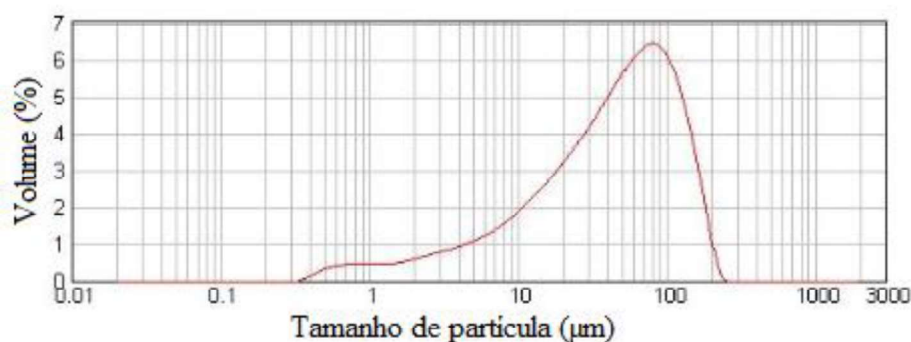


Figura 30. Análise granulométrica da calcita.

Tabela 15. Valores de diâmetro médio fornecidos pelo programa.

| d_{10} (μm) | d_{50} (μm) | d_{90} (μm) | d_p (μm) |
|----------------------------|----------------------------|----------------------------|-------------------------|
| 5,50 | 46,47 | 128,94 | 10,33 |

b) Sal (NaCl)

Após o teste de imagens dinâmico, 2140 imagens foram obtidas. Destas, foram excluídas imagens sem o foco adequado, sem total visualização das partículas de sal e com a presença de muitas bolhas, fatores que prejudicam a visualização das partículas, totalizando 240 imagens. Imagens do teste dinâmico são mostradas na Figura 31.

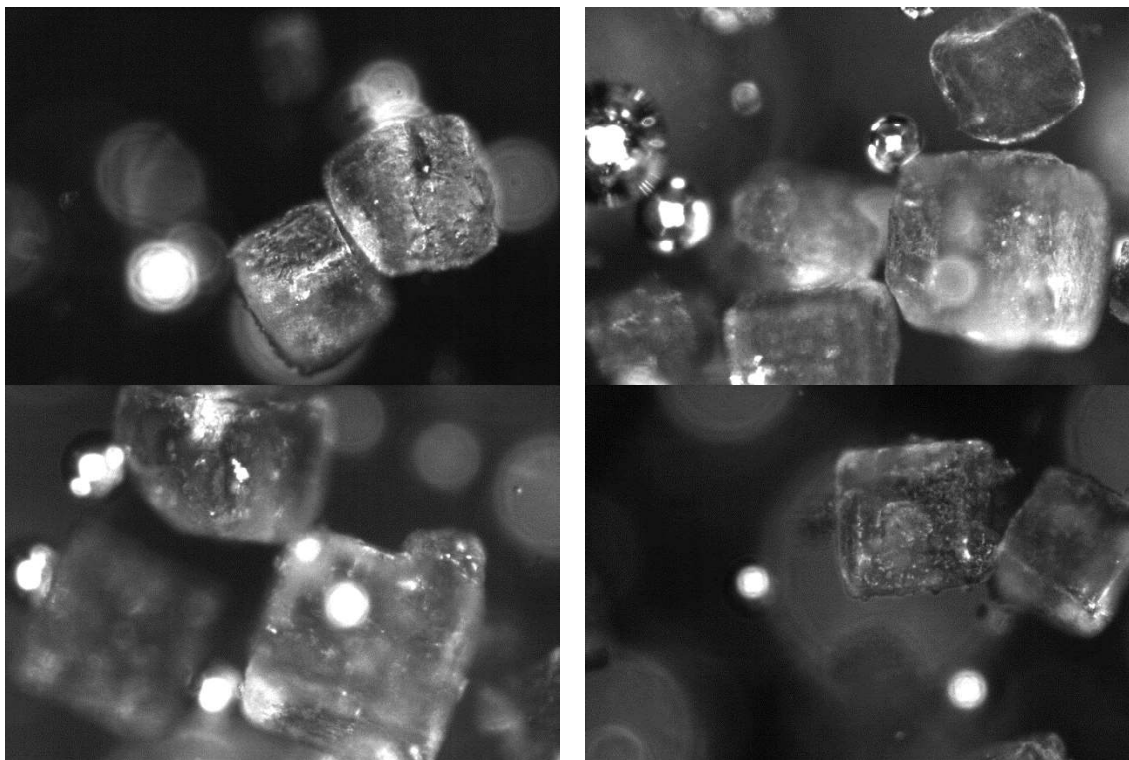


Figura 31. Imagens de partículas de NaCl capturadas no teste dinâmico de análise de imagem.

O tamanho médio das partículas de sal foi calculado baseando-se no diâmetro de Feret, que é a distância entre duas retas tangentes em lados opostos da partícula. Utilizando uma ferramenta de medição do programa, foi possível traçar a cota dos valores em cada imagem obtida e, em seguida, os dados foram analisados no software Excel. O valor calculado foi de $420,15 \pm 6,04 \mu\text{m}$.

4.2.3 Teor de metanol e água

O cálculo baseou-se na variação de massa da amostra, que foi pesada antes e após 12 horas em estufa com temperatura controlada (70 °C para avaliação do teor de metanol e 110 °C para avaliação do teor de água).

O cálculo indicou que cerca de 14,48 % corresponde a fração de metanol perdida e 11,51 % corresponde a fração de água perdida na amostra. Tanto o metanol como a água são resíduos da produção do biodiesel e sua concentração pode afetar as propriedades dos fluidos formulados.

4.2.4 Cloud point

Todos os fluidos preparados foram avaliados quanto a sua estabilidade térmica por meio do teste de *cloud point temperature*. Os resultados mostraram que a glicerina pura (fluido 9) não apresentou separação de fases até 130 °C, indicando uma boa estabilidade térmica. A glicerina bruta (fluido 10*) também se apresentou estável, sem separação de fases até 130 °C.

Os fluidos formulados com glicerina pura (fluidos 2, 4, 5, 6, 7, 8) apresentaram-se estáveis sem separação de fases até 130 °C. O fluido formulado com a glicerina bruta (fluido 3*) apresentou perda de massa devido a evaporação da água e formação de gotas, indicando a não estabilidade acima de 100 °C.

Bland (1994) observou que misturas contendo baixa concentração de glicerina apresentam separação de fases e que a diminuição na concentração de glicerina, aumenta

a temperatura na qual ocorre a separação de fases. O autor observou também, que próximo a temperatura que ocorre a separação de fases, a glicerina se torna menos miscível em água, saindo da solução como uma fase insolúvel, na forma de pequenas gotas finamente dispersas. Essas pequenas gotas, visíveis a olho nu, caracterizam a fase de névoa que caracteriza o *cloud point*.

Essa formação de gotas pode ser vista na Figura 32. A Tabela 16 apresenta os resultados do teste de *cloud point*.

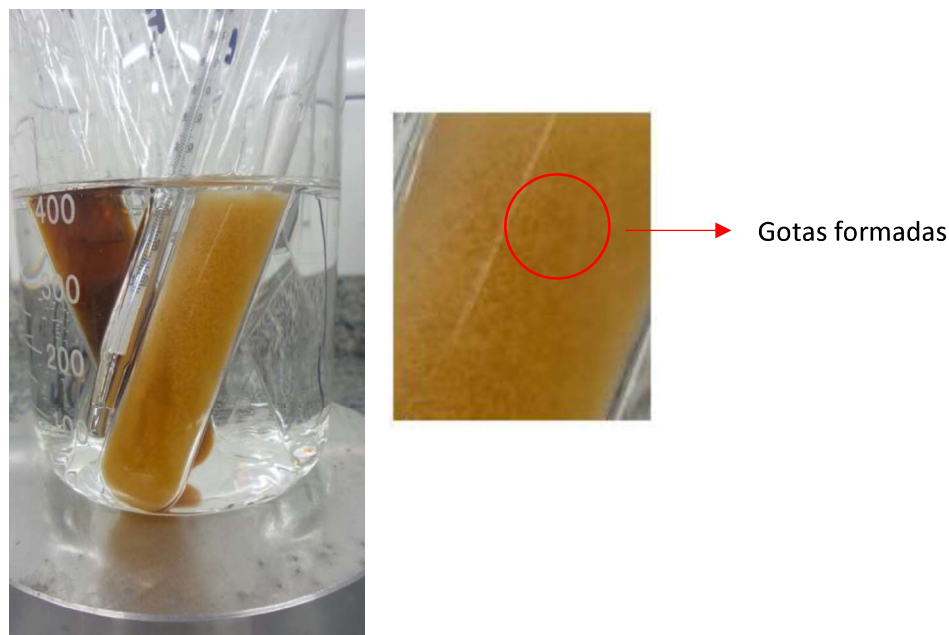


Figura 32. Aparecimento de gotas no teste de cloud point. Detalhe para a formação das gotas.

Tabela 16. Resultados do teste de *cloud point* em função da temperatura.

| Fluido | Razão glicerina/água | Temperatura (50 °C) | Temperatura (70 °C) | Temperatura (100 °C) | Temperatura (130 °C) |
|--------|----------------------|---------------------|---------------------|----------------------|----------------------|
| 1 | 0:100 | - | - | - | - |
| 2 | 50:50 | Estável | Estável | Estável | Estável |
| 3* | 50:50 | Estável | Estável | Estável | Não |
| 4 | 60:40 | Estável | Estável | Estável | Estável |
| 5 | 70:30 | Estável | Estável | Estável | Estável |
| 6 | 80:20 | Estável | Estável | Estável | Estável |
| 7 | 90:10 | Estável | Estável | Estável | Estável |
| 8 | 95:05 | Estável | Estável | Estável | Estável |
| 9 | 100:0 | Estável | Estável | Estável | Estável |
| 10* | 100:0 | Estável | Estável | Estável | Estável |

* Fluido formulado com a glicerina bruta.

4.2.5 pH

Visando a diminuição de erros associados à leitura do pH, o eletrodo foi colocado em uma posição fixa para a leitura dos valores. O teste foi realizado após o preparo dos fluidos, em temperatura ambiente. O teste foi realizado em triplicata, totalizando 30 experimentos. A Tabela 17 apresenta resumidamente os resultados obtidos para os fluidos formulados.

Os valores obtidos para a água pura variaram entre 4,5 e 5. Isso se deve ao fato de que a água utilizada foi a deionizada, ou seja, ela sofreu um processo de remoção de íons livres. Em contato com o ar atmosférico, há a formação de ácido carbônico, abaixando o pH da água, deixando seu valor um pouco ácido. Os valores de pH obtidos para as amostras de glicerina pura variaram entre 6 e 7. Os valores obtidos para as amostras de glicerina bruta variaram entre 8 e 9. Os valores de pH obtidos para os fluidos formulados com a glicerina pura apresentaram caráter ácido, variando entre 6 e 7. O valor de pH obtido para o fluido formulado com a glicerina bruta apresentou caráter básico, variando entre 8 e 9. O valor de pH para a glicerina bruta se deve à presença de resíduos do catalisador básico normalmente utilizado na transesterificação do óleo vegetal.

Tabela 17. Valores de pH para os fluidos formulados.

| Fluido | Razão glicerina/água | pH ± 0,04 |
|---------------|---------------------------------|------------------|
| 1 | 0:100 | 4,74 |
| 2 | 50:50 | 6,23 |
| 3* | 50:50 | 8,89 |
| 4 | 60:40 | 6,73 |
| 5 | 70:30 | 5,95 |
| 6 | 80:20 | 5,89 |
| 7 | 90:10 | 5,99 |
| 8 | 95:05 | 6,55 |
| 9 | 100:0 | 6,72 |
| 10* | 100:0 | 8,56 |

* Fluido preparado com glicerina bruta.

4.2.6 Densidade

O valor médio de densidade obtido para a glicerina pura foi de $1,252 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$ e para a glicerina bruta foi de $0,987 \pm 0,003 \text{ g/cm}^3$. Valor semelhante foi encontrado por ALVES (2017). Não foram realizados testes de densidade (após adição de sal) na glicerina bruta devido ao baixo volume de amostra disponível.

Após o preparo dos fluidos, esperou-se 12 h para remoção de bolhas. Foi observado que quanto maior a concentração de glicerina, mais bolhas são formadas e um tempo maior é necessário para completa remoção delas. A Tabela 18 apresenta valores de densidade do fluido antes e depois da adição de sal, assim como o seu incremento. O incremento foi calculado por meio da Equação 26:

$$I (\%) = \left(\frac{\rho_{\text{fluido com sal}} - \rho_{\text{fluido sem sal}}}{\rho_{\text{fluido sem sal}}} \right) * 100 \quad (26)$$

Tabela 18. Densidade dos fluidos antes e após adição de partículas de sal.

| Fluido | Razão glicerina/água | Densidade Sem sal (g/cm ³ ± 0,004) | Densidade Com sal (g/cm ³ ± 0,004) | Incremento na densidade após adição de sal (%) |
|--------|----------------------|---|---|--|
| 1 | 0:100 | 0,995 | 1,186 | 19,28 |
| 2 | 50:50 | 1,138 | 1,232 | 8,25 |
| 3* | 50:50 | 0,983 | - | - |
| 4 | 60:40 | 1,162 | 1,232 | 6,01 |
| 5 | 70:30 | 1,186 | 1,248 | 5,22 |
| 6 | 80:20 | 1,210 | 1,256 | 3,96 |
| 7 | 90:10 | 1,234 | 1,270 | 2,91 |
| 8 | 95:05 | 1,234 | 1,260 | 1,94 |
| 9 | 100:0 | 1,252 | 1,260 | 0,32 |
| 10* | 100:0 | 0,987 | - | - |

* Fluido preparado com glicerina bruta.

Foi observado que a adição de glicerina leva a um aumento mais expressivo da densidade do fluido do que a adição de partículas de sal e essa diferença vai diminuindo com o aumento da concentração de glicerina (Figura 33).

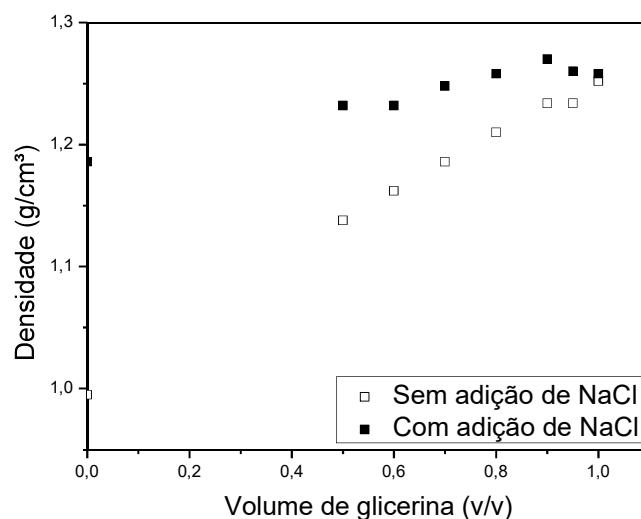


Figura 33. Densidade dos fluidos preparados com glicerina purificada, com e sem a adição de partículas de sal.

O incremento da densidade após adição de sal pode explicado devido as interações iônicas. A glicerina, possui 3 grupos hidroxilas disponíveis para realizar ligações. Após a solubilização de íons Na⁺ do cloreto de sódio, os grupos hidroxilas (carga negativa) irão se ligar aos íons Na⁺. Com a ligação do íon Na⁺, há um aumento da densidade iônica junto com a repulsão eletrostática causada pelos íons positivos próximos, ou seja, há um aumento da massa e volume do sistema (soluto + solvente), com o conseqüente aumento da densidade do fluido.

4.2.7 Solubilidade de sal no fluido

Uma amostra contendo 400 ml de glicerina pura foi avaliada. O valor médio de solubilidade de NaCl para a amostra foi de 0,03 ± 0,01 g/ml. Não foram realizados testes de solubilidade na glicerina bruta devido ao baixo volume de amostra disponível.

Após determinado tempo, a amostra foi retirada do banho térmico e verificou-se a presença de cristais de sal no fundo do recipiente. Em caso afirmativo, continuava-se a agitar e em caso negativo, adicionava-se sal e continuava a agitação até completar 2:30 h de agitação (o volume de fluido preparado foi de 400 ml). Observou-se que quanto maior a concentração de glicerina, menor a quantidade de sal dissolvido na mistura (Figura 34).

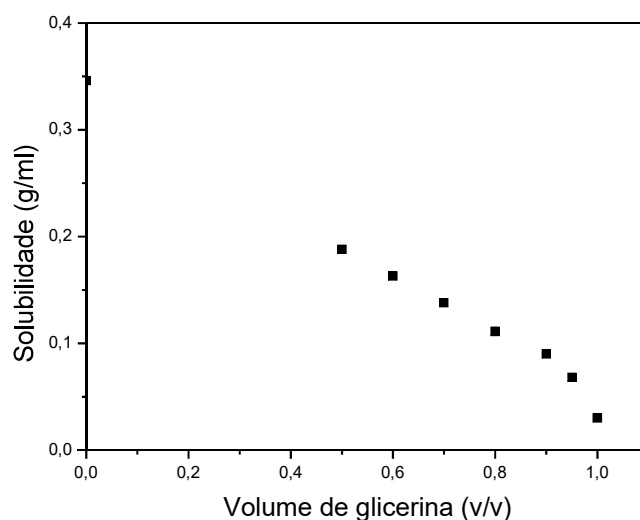


Figura 34. Gráfico de solubilidade dos fluidos.

Foi observado que com o aumento da concentração de glicerina ocorre a diminuição da quantidade de sal dissolvido no fluido, conseqüentemente a redução da solubilidade do sal nos fluidos em relação ao fluido contendo somente água.

A Tabela 19 a seguir, mostra os valores da massa de sal dissolvido para cada amostra e a média, em g/L.

Tabela 19. Valores de massa de sal dissolvida a 25 °C.

| Fluido | Exp1 (g) | Exp2 (g) | Exp3 (g) | Média Experimental (g) | Média (g/L) | Redução em relação à água (%) |
|--------|----------|----------|----------|------------------------|-------------|-------------------------------|
| 1 | 139 | 138 | 138 | 138,33 | 345,83 | - |
| 2 | 76 | 74 | 75 | 75 | 187,50 | 45,66 |
| 3* | - | - | - | - | - | - |
| 4 | 65 | 65 | 66 | 65,33 | 163,33 | 52,89 |
| 5 | 55 | 55 | 56 | 55,33 | 138,33 | 60,12 |
| 6 | 44 | 44 | 45 | 44,33 | 110,83 | 67,92 |
| 7 | 36 | 36 | 36 | 36 | 90 | 73,99 |
| 8 | 27 | 28 | 27 | 27 | 68,33 | 80,35 |
| 9 | 12 | 12 | 11 | 12 | 29,17 | - |
| 10* | - | - | - | - | - | - |

*Fluido preparado com glicerina bruta.

4.2.8 Reologia

A glicerina pura apresentou viscosidade de 0,793 Pa.s e a glicerina bruta apresentou viscosidade igual a 0,037 Pa.s. As curvas de fluxo podem ser vistas nas Figuras 35 e 36, respectivamente.

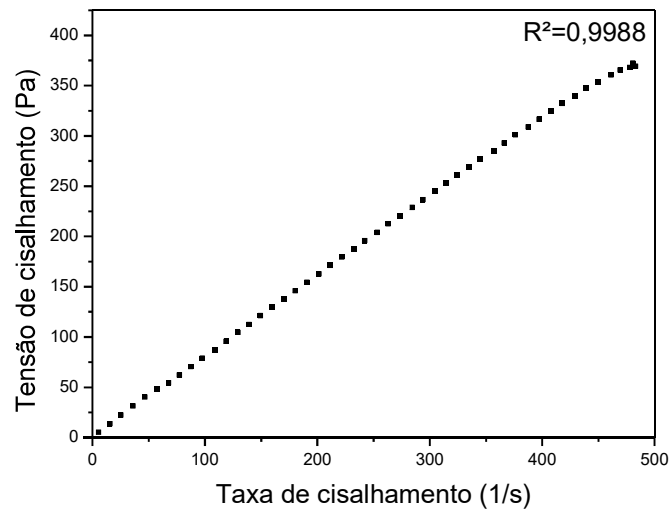


Figura 35. Curva de fluxo para a glicerina pura.

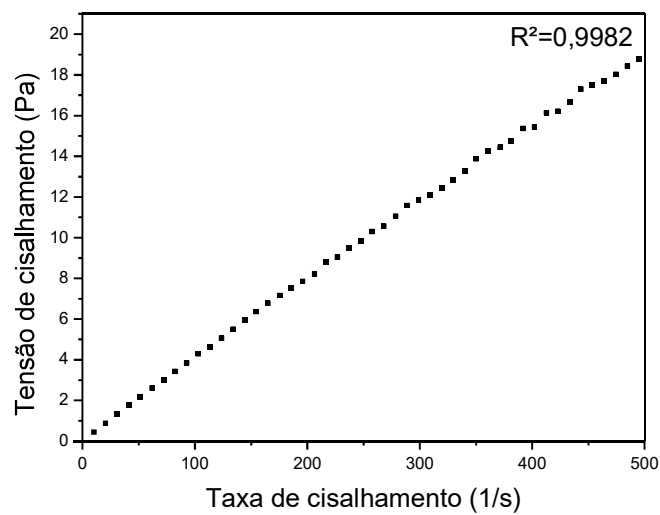


Figura 36. Curva de fluxo para a glicerina bruta.

A adição de partículas de sal diminui a viscosidade da glicerina pura em 4,16 %, atingindo um valor de 0,760 Pa.s. A Figura 37 apresenta a curva de fluxo da glicerina pura após adição de partículas de sal.

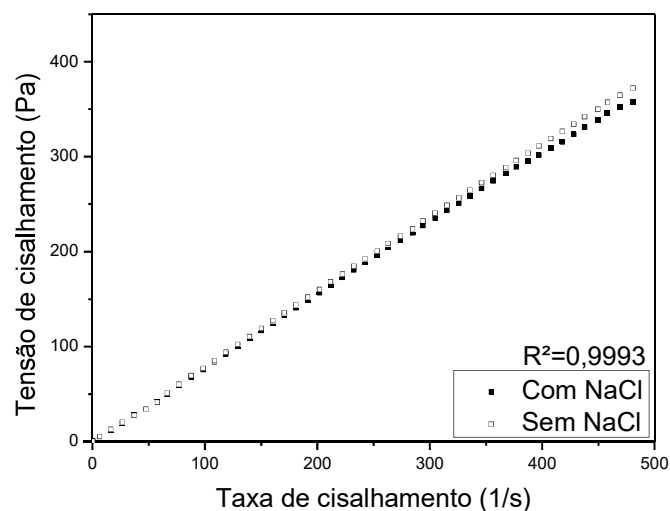


Figura 37. Curva de fluxo da glicerina após adição de sal.

Após o preparo dos fluidos, esperou-se um tempo de até 12 horas para completa remoção de bolhas. Foi observado que quanto maior a concentração de glicerina, maior a viscosidade do fluido e que a adição de partículas de sal nos fluidos compostos por glicerina e água, tende a aumentar a viscosidade do fluido, exceto na glicerina pura que diminui.

Os valores experimentais encontram-se na Tabela 20. O gráfico viscosidade *versus* concentração de glicerina pode ser visto na Figura 38.

Tabela 20. Viscosidade dos fluidos antes e após a adição de sal.

| Fluido | Viscosidade (Pa.s) | | Incremento (%) |
|--------|--------------------|---------|----------------|
| | Sem sal | Com sal | |
| 1 | 0,001 | 0,002 | 100 |
| 2 | 0,007 | 0,014 | 100 |
| 3* | 0,983 | - | - |
| 4 | 0,014 | 0,024 | 71,43 |
| 5 | 0,029 | 0,054 | 86,21 |
| 6 | 0,073 | 0,128 | 75,34 |
| 7 | 0,188 | 0,294 | 56,38 |
| 8 | 0,251 | 0,341 | 35,86 |
| 9 | 0,793 | 0,760 | - 4,16 |
| 10* | 0,037 | - | - |

* Fluido preparado com glicerina bruta.

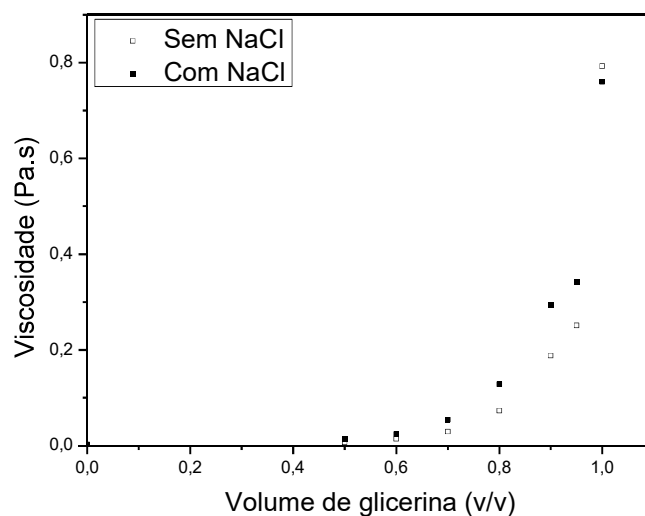


Figura 38. Gráfico de viscosidade dos fluidos antes e após a adição de sal.

Com a adição de sal no fluido, há um aumento de íons Na^+ presentes. A interação de íons de metais alcalinos ou alcalinos terrosos, dependendo do grau de solvatação, podem causar interações nas moléculas de glicerina, levando a um aumento na viscosidade do fluido. Próximo à saturação, a presença do íon Na^+ faz com que ocorra a precipitação de sal, evidenciando uma diminuição na viscosidade do fluido, devido a precipitação salina.

4.2.9 Filtração

O fluido escolhido para o teste foi o fluido 2 (50:50 preparado com glicerina pura) por ser uma composição típica de fluidos utilizados em operações de perfuração. Adicionou-se carbonato de cálcio para adequação da densidade do fluido. Após adição de 55,6 g de CaCO_3 , a densidade do fluido foi de $1,2 \text{ g/cm}^3$ (valor de densidade de fluido usualmente utilizado na indústria de perfuração).

Os volumes de filtrado obtidos para os fluidos preparados apresentaram alto valor (aproximadamente 250 ml), evidenciando a necessidade do uso de um aditivo redutor de filtrado. Além do volume de filtrado, outro parâmetro importante é a espessura da torta formada, que deve ser fina e de baixa permeabilidade, contribuindo para um baixo volume de filtrado e, ao mesmo tempo, não comprometendo o diâmetro do poço. A Figura 39 mostra o perfil da torta formada pelo fluido base glicerina, cuja espessura foi de 0,6 cm.

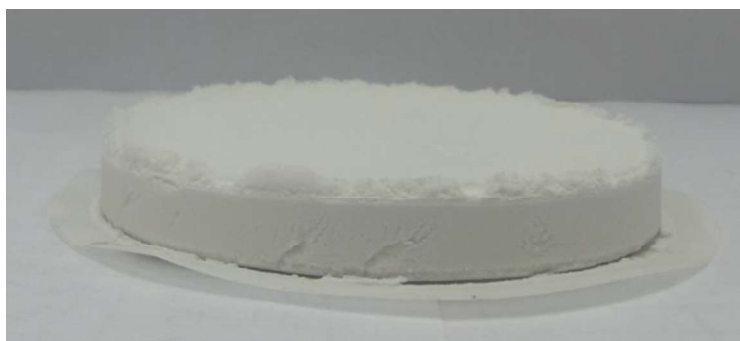


Figura 39. Torta formada pelo fluido base glicerina.

4.3 Testes de Cinética

As condições experimentais adotadas para os testes de cinética estão descritas na Tabela 13. Após aquisição dos dados experimentais e construção dos perfis de concentração, foi possível estimar os valores do coeficiente convectivo de transferência de massa (k). Com base nesses valores, foram realizadas simulações do perfil de concentração, diâmetro médio e fração de sólidos *versus* tempo, com base em um programa em linguagem Fortran. Os experimentos foram feitos com agitação de 500, 1400 e 2000 rpm. O número de Reynolds calculado foi de 7×10^4 , 20×10^4 , e 29×10^4 respectivamente. É importante evidenciar a dificuldade de leitura da condutividade no fluido a base de glicerina, devido a oscilação dos valores na tela do equipamento.

4.3.1 Curva de calibração

A curva de calibração é importante pois ela permite calcular o valor de concentração de sal no fluido de maneira indireta, ou seja, a concentração de sal está relacionada com a condutividade do meio. Uma vez atingida a saturação, há uma tendência natural de estabilização da condutividade do meio. A curva de calibração (Figura 40) obtida para o fluido 2 (50:50 preparado com glicerina pura) confirma o valor da solubilidade de sal calculada anteriormente nos testes de solubilidade. A massa de sal dissolvida nos testes de solubilidade foi de 188 ± 3 g/L e a partir da curva de calibração, obteve-se um valor de aproximadamente 190 g/L.

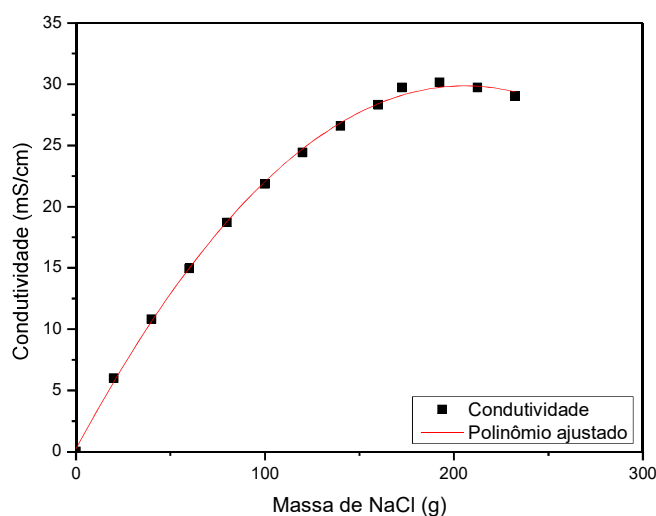


Figura 40. Curva de calibração do fluido 2 (50:50 preparado com glicerina pura).

A curva de calibração para o fluido 3* (50:50 preparado com glicerina bruta), pode ser vista na Figura 41. Devido ao baixo volume de amostra disponível, a calibração foi feita utilizando um volume de fluido de 400 ml e não pôde ser feita em triplicata.

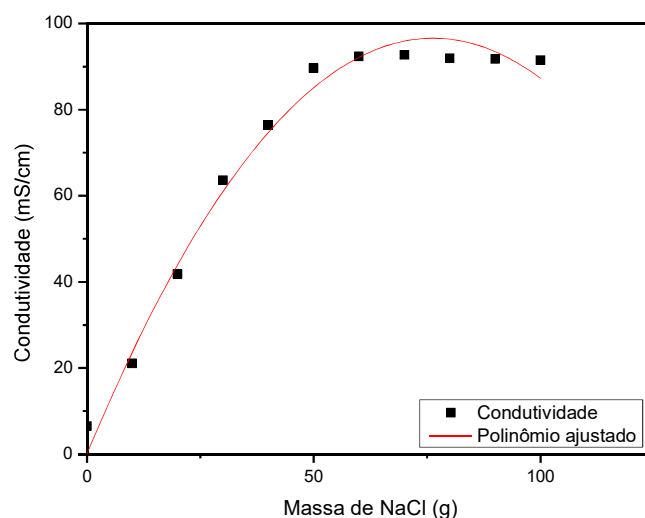


Figura 41. Curva de calibração fluido 3* (50:50 preparado com glicerina bruta).

A partir da Figura 41, podemos perceber que a saturação do fluido contendo glicerina bruta se dá aproximadamente em 55 g de sal (0,1375 g/ml ou 137,5 g/L).

Com a ajuda da curva de calibração, foi possível ajustar um polinômio que relaciona a condutividade do meio com a massa de sal dissolvida. A Tabela 21 apresenta os resultados obtidos a partir da curva de calibração dos fluidos avaliados.

Tabela 21. Resultados obtidos com a curva de calibração dos fluidos avaliados.

| Fluido | Valor de saturação (g/L) | Polinômio ajustado |
|--------|--------------------------|----------------------------|
| 50:50 | 190 | $y = -0,0007x^2 + 0,2919x$ |
| 50:50* | 137,5 | $y = -0,0166x^2 + 2,5313x$ |

*Fluido preparado com glicerina bruta.

Onde, x é o valor de condutividade medida, em (mS/cm) e y é a concentração de sal em (g/L).

4.3.2 Perfis de concentração *versus* tempo

As condições experimentais estão descritas na Tabela 13. Vale ressaltar que para a glicerina bruta, o valor de 1400 rpm foi escolhido em função da quantidade de espuma formada. Foi necessário o uso de um agente antiespumante (Defomax) para minimizar efeitos relativos à presença de espuma no fluido. A calibração do fluido preparado com glicerina bruta foi feita para um volume de 400 ml e os testes de cinética utilizaram 1 L de solução.

Glicerina pura

As figuras 42, 43 e 44, apresentam os resultados experimentais da concentração da NaCl *versus* tempo para os fluidos preparados com diferentes quantidades de sal em 2000, 1400 e 500 rpm.

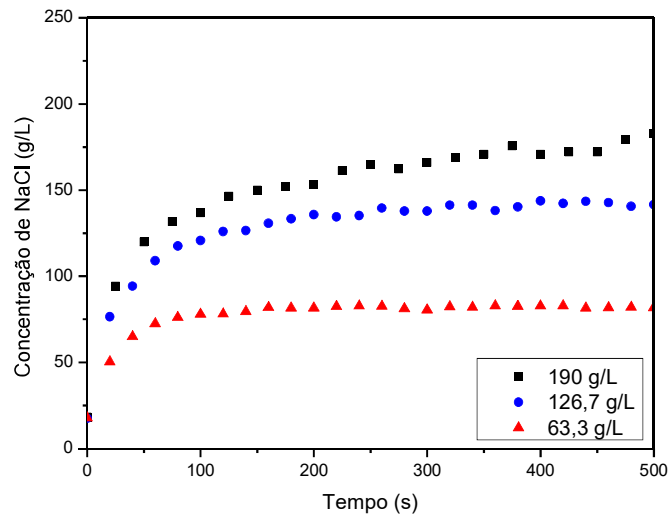


Figura 42. Gráfico concentração *versus* tempo em 2000 rpm para diferentes quantidades de sal dissolvido, a 25 °C.

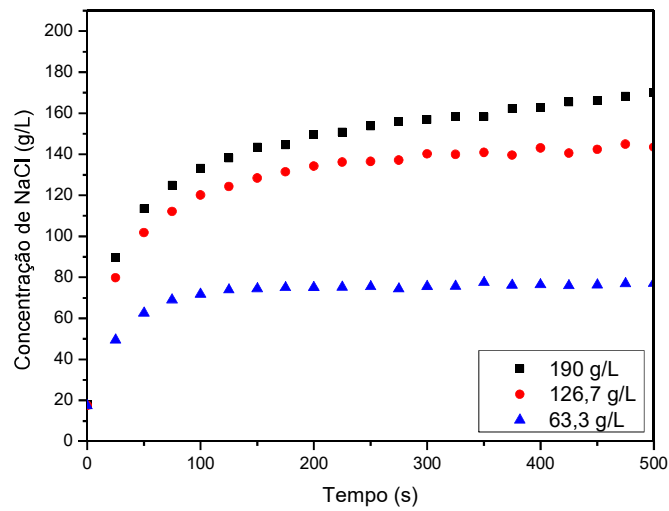


Figura 43. Gráfico concentração *versus* tempo em 1400 rpm para diferentes quantidades de sal dissolvido, a 25 °C.

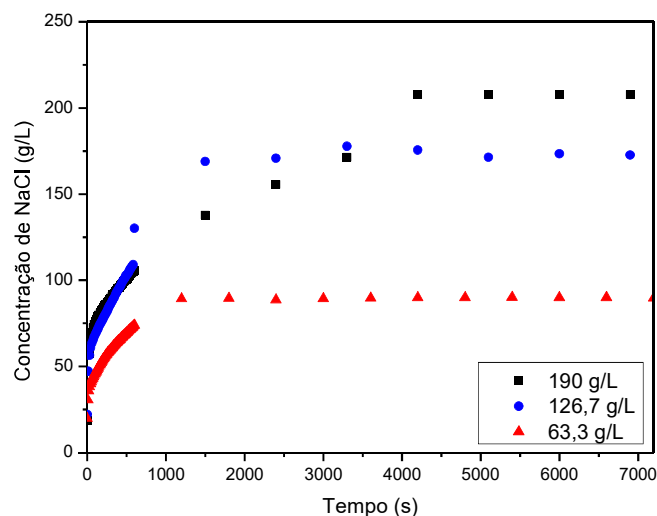


Figura 44. Gráfico concentração *versus* tempo em 500 rpm para diferentes quantidades de sal dissolvido, a 25 °C.

Pode-se perceber que a dissolução ocorre mais rapidamente nos primeiros segundos do teste. Isso porque à medida em que a dissolução ocorre, o número de partículas de sal em solução decresce, provocando uma redução na área de transferência de massa. Além disso, o aumento da concentração de sal em solução diminui a força motriz do processo.

Observa-se também que o comportamento da curva é parecido para as condições a 1400 e 2000 rpm, onde a dissolução ocorre de maneira mais efetiva nos primeiros segundos de teste. Entretanto, a curva de 500 rpm apresenta um comportamento distinto, que pode ser explicado pelo decréscimo muito rápido da temperatura do sistema após a adição da massa de sal, demorando quase que todo o tempo do experimento para alcançar a temperatura inicial do teste de 25 °C. Comportamento semelhante pôde ser observado por Simon (1991), onde a solubilidade de sais em água foi influenciada pela temperatura.

Glicerina bruta

A Figura 45 apresenta os resultados experimentais de concentração *versus* tempo para o fluido preparado com a glicerina bruta com diferentes quantidades de sal dissolvido.

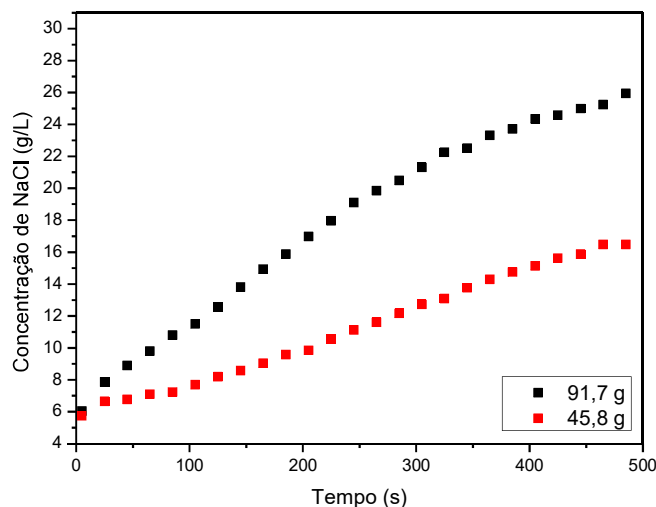


Figura 45. Perfil concentração *versus* tempo para o fluido 3* em 1400 rpm variando a concentração de sal dissolvido.

De acordo com a Figura 45 percebe-se que a dissolução não acontece de maneira efetiva nos primeiros segundos de teste conforme ocorreu com a glicerina pura. Isso pode ser explicado pela presença de resíduos da glicerina bruta, como sabão, resíduo do catalisador ou metanol. Como a transferência de massa está relacionada à movimentação dos íons (soluto) no meio em que ocorre, a presença de resíduos na glicerina bruta dificulta a movimentação desses íons, resultando em um processo mais lento.

4.3.2.1 Perfis de concentração *versus* tempo – Efeito da agitação

Glicerina pura

Os gráficos 46, 47 e 48 apresentam os resultados experimentais de concentração *versus* tempo para os fluidos preparados com 63,3 g (1/3 Sat), 126,7 g (2/3 Sat) e 190 g (Sat) de sal em 2000, 1400 e 500 rpm.

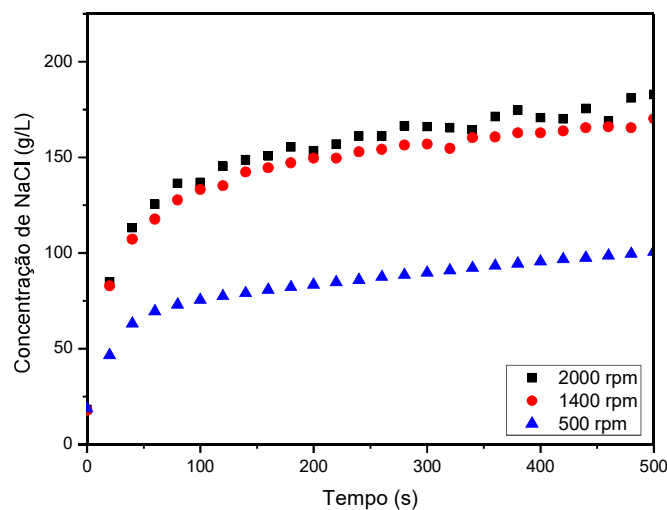


Figura 46. Perfis de concentração *versus* tempo para a condição de saturação.

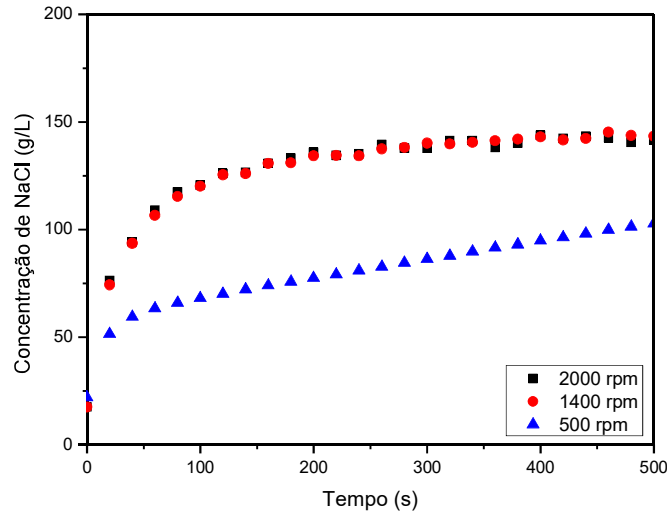


Figura 47. Perfis de concentração *versus* tempo para a condição de 2/3 do valor de saturação.

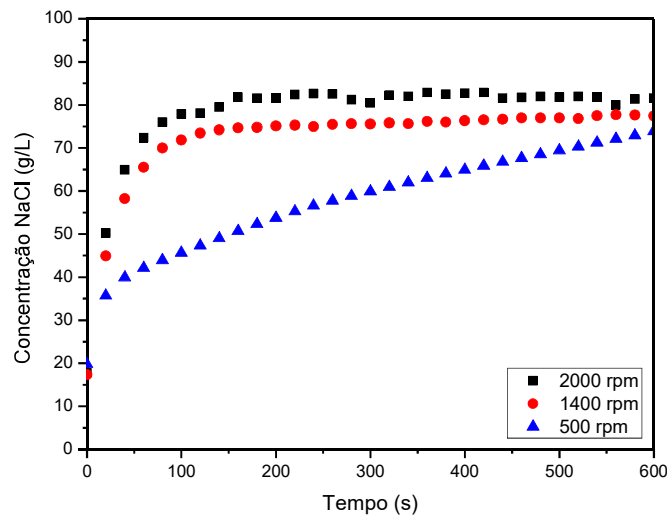


Figura 48. Perfis de concentração *versus* tempo para a condição de 1/3 do valor de saturação.

Nas figuras 46, 47 e 48 é possível observar 2 grupos distintos de comportamento. No primeiro grupo, caracterizado por uma baixa velocidade de agitação (500 rpm), ocorre o aumento da taxa de cisalhamento causando um aumento na velocidade de dissolução. Neste grupo, não há energia suficiente para manutenção das partículas em suspensão. No segundo grupo, com alta velocidade de agitação (1400 e 2000 rpm), as correntes de fluxo são suficientes para manter as partículas em suspensão. Tendo assim, uma completa exposição da partícula, de forma que toda a área da partícula está disponível para a transferência de massa. Pode-se perceber que há uma aproximação das curvas a altos rpm, evidenciando que não há uma diferença clara na cinética de dissolução a altos rpm. O mesmo efeito foi encontrado por BRONSATO *et al.*, (2017).

De acordo com os resultados apresentados, pode-se observar que a velocidade de agitação influencia o processo de dissolução.

4.3.3 Coeficiente de transferência de massa

Para a estimação do coeficiente de transferência de massa de cada experimento, utilizou-se o pacote de dados ESTIMA em linguagem Fortran. O programa utiliza o método da máxima verossimilhança para estimação dos parâmetros. Os dados experimentais de concentração de sal em função do tempo foram alimentados no programa para a estimação do parâmetro. O programa nos fornece um arquivo de formato de texto com os valores das variáveis medidas, variáveis estimadas, coeficiente global de transferência de massa e erro.

Na Tabela 22 são apresentados os coeficientes estimados de cada experimento. Os experimentos de 1 ao 9 representam os experimentos utilizando a glicerina pura e os experimentos 10* e 11* representam os experimentos utilizando a glicerina bruta.

Tabela 22. Valores estimados para os coeficientes de transferência de massa.

| Experimento | Fluido | Rotação (rpm) | Condição | ($k \cdot 10^{-6} \pm 0,008$) (m/s) |
|-------------|--------|---------------|-----------|---------------------------------------|
| 1 | 50:50 | 2000 | 190 g/L | 1,59 |
| 2 | 50:50 | 2000 | 126,7 g/L | 5,89 |
| 3 | 50:50 | 2000 | 63,3 g/L | 3,67 |
| 4 | 50:50 | 1400 | 190 g/L | 6,03 |
| 5 | 50:50 | 1400 | 126,7 g/L | 6,92 |
| 6 | 50:50 | 1400 | 63,3 g/L | 3,09 |
| 7 | 50:50 | 500 | 190 g/L | 1,62 |
| 8 | 50:50 | 500 | 126,7 g/L | 1,78 |
| 9 | 50:50 | 500 | 63,3 g/L | 1,86 |
| 10* | 50:50 | 1400 | 91,7 g/L | 0,55 |
| 11* | 50:50 | 1400 | 45,8 g/L | 0,58 |

*Fluidos preparados com a glicerina bruta.

Analisando a tabela é possível observar que a estimação do coeficiente de transferência de massa levou em consideração o efeito de duas variáveis: a velocidade de agitação e a massa de cloreto de sódio dissolvida. Não foi possível observar um comportamento específico para o coeficiente de transferência de massa calculado para o mesmo tipo de glicerina nem como cada variável influencia no coeficiente.

O coeficiente de transferência de massa é um parâmetro que representa a cinética de dissolução. Comparando os valores dos coeficientes das gliceras utilizadas, percebe-se que a glicerina bruta apresenta valores inferiores de k . Ou seja, um valor de k menor indica uma dissolução mais lenta, se comparada com a glicerina pura. Vale ressaltar que efeitos como a mudança na área de transferência de massa, a diminuição do diâmetro médio das partículas, a forma irregular das partículas, entre outros, também estão presentes e influenciam no valor do k .

A comparação dos valores do coeficiente global de transferência de massa encontrados na literatura e neste trabalho está apresentada na Tabela 23.

Tabela 23. Comparação do valor de k com trabalhos anteriores.

| Autores | Valores de k (m/s) | Fluido | Condições operacionais |
|--------------------------------|--|-----------------------------------|--|
| Aksel'rud <i>et al.</i> (1992) | $1,0 \times 10^{-4}$ | Água | Partículas cilíndricas, área interfacial constante, leito fluidizado, diferentes tipos de sais. |
| Magalhães <i>et al.</i> (2011) | $0,155 - 0,894 \times 10^{-4}$ | Água | Diâmetro médio de 1,5 mm, diâmetro médio constante, sistema agitado em tanque de mistura, regime turbulento, concentração inicial variada de sal. |
| Patrão (2012) | $5,44 \times 10^{-4}$ | Água | Unidade de escoamento em calha, diâmetro médio das partículas constante, concentração inicial de sal de 32 g/L. |
| Martins (2014) | $1,8 - 0,803 \times 10^{-4}$ | Água | Unidade de escoamento em calhas, diâmetro médio de 1,71 mm, diâmetro médio constante, concentrações iniciais de sal de 32, 90, 175 e 258 g/L. |
| Meneses (2016) | $0,526 - 0,803 \times 10^{-4}$ | Solução de goma xantana | Diâmetro médio de 1,34 mm, diâmetro médio variável, sistema agitado em tanque de mistura, regime turbulento, concentrações iniciais de sal de 32, 65 e 98 g/L. |
| Carvalho (2017) | $0,250 - 0,792 \times 10^{-4}$ | Suspensão de bentonita | Diâmetro médio de 1,34 mm, diâmetro médio variável, sistema agitado em tanque de mistura, regime turbulento, concentrações iniciais de sal de 32, 96, 180 g/L. |
| Este trabalho | $6,92 \times 10^{-6} - 1,59 \times 10^{-6}$ $0,58 \times 10^{-6} - 0,55 \times 10^{-6}$ | Glicerina pura Glicerina bruta | Diâmetro médio 420 μ m, diâmetro médio variável, sistema agitado em tanque de mistura, regime turbulento, concentração inicial de sal de 16 g/L. |

No trabalho de Aksel'rud *et al.* (1992), o valor do coeficiente de transferência de massa encontrado foi de $1,0 \times 10^{-4}$ m/s para testes realizados com cloreto de sódio e água pura, sem adição inicial de sal. Não foi mencionado o número de Reynolds utilizado.

Magalhães *et al.* (2011) encontraram valores de k dentro do intervalo $0,155 - 0,894 \times 10^{-4}$ m/s para um tanque de mistura com concentração inicial de cloreto de sódio variada. A diferença em comparação com o trabalho de Aksel'rud *et al.* (1992) pode ser devido a unidade e condições experimentais diferentes.

Patrão (2012) e Martins (2014) trabalharam com uma unidade de escoamento composta por calhas. Encontraram valores de k entre $1,8 - 5,4 \times 10^{-4}$ m/s. Se comparado com o valor do k da água pura, os valores encontrados, superiores, podem ser explicados

também pela diferença quanto o aparato experimental utilizado por Aksel'rud *et al.* (1992).

Meneses (2016) encontrou valores de k variando entre $0,526 - 0,865 \times 10^{-4}$ m/s para um fluido contendo goma xantana. Os resultados mostram que as concentrações de sal e de goma xantana influenciam no valor de k .

Carvalho (2017) encontrou valores de k variando entre $0,250 - 0,953 \times 10^{-4}$ m/s para um fluido viscosificado com bentonita. Os resultados mostraram que tanto a concentração de sal quanto a concentração de bentonita influenciam no valor de k , sendo que a concentração inicial de sal traz maior impacto no comportamento da dissolução.

Este trabalho apresentou valores de k variando entre $6,92 \times 10^{-6} - 1,59 \times 10^{-6}$ e entre $0,58 \times 10^{-6} - 0,55 \times 10^{-6}$ m/s para fluidos contendo glicerina pura e bruta em sua composição, respectivamente. Não foram encontrados na literatura estudos abordando esse tema. Os resultados mostraram que a velocidade de agitação e a quantidade de sal dissolvido influenciam no valor de k . Os valores do coeficiente de transferência de massa calculados nesse trabalho são inferiores aos obtidos nos trabalhos citados, o que comprova que a presença da glicerina reduz o valor de k .

4.3.4 Simulações

Resultados experimentais e estimados

As Figuras 49, 50 e 51 a seguir apresentam a comparação dos valores experimentais e estimados no modelo da concentração de sal em função do tempo para os fluidos preparados com a glicerina pura. Foi escolhida a condição de 2/3 do valor de saturação (126,7 g/L) em diferentes rpm para representação.

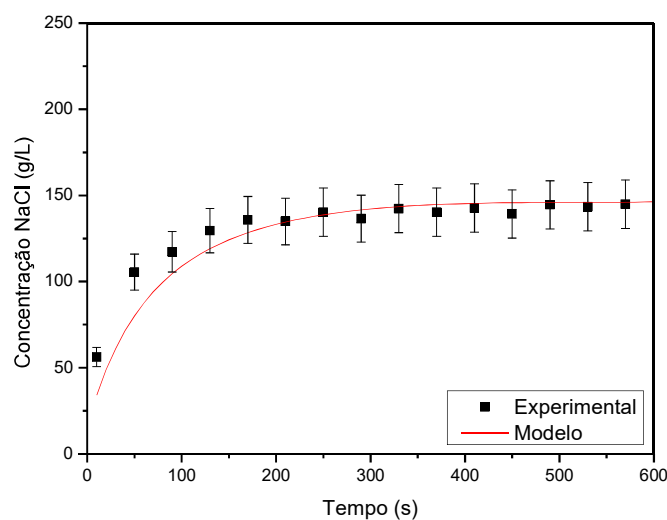


Figura 49. Perfil concentração *versus* tempo para a condição de 126,7 g/L a 2000 rpm, com os dados experimentais e modelo.

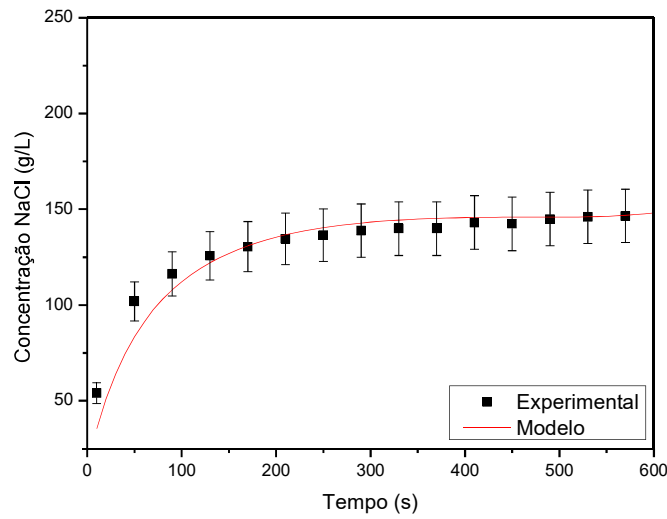


Figura 50. Perfil de concentração *versus* tempo para a condição de 126,7 g/L a 1400 rpm, com os dados experimentais e modelo.

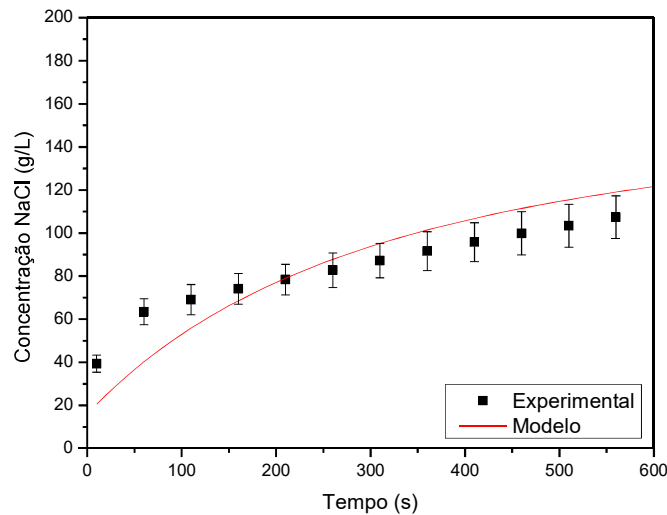


Figura 51. Perfil de concentração *versus* tempo para a condição de 126,7 g/L a 500 rpm, com os dados experimentais e modelo.

Em todas as figuras, foram adicionadas barras de erro de 10 % para demonstrar a precisão da estimação e do ajuste. É possível verificar que as curvas de perfil ajustadas estão dentro da margem de erro de 10 %. Isso significa que a estimação do parâmetro forneceu valores de k capazes de ajustar o modelo dentro de um intervalo de confiança de 90 %. Entretanto, na condição de 500 rpm, as curvas não estão compreendidas no espaço entre as barras de erro, indicando um erro de estimação superior a 10 %. Isso pode ser explicado pela não manutenção das partículas em suspensão.

Diâmetro médio em função do tempo

Com a obtenção dos valores do coeficiente de transferência de massa, foi possível simular o efeito da dissolução no diâmetro médio das partículas e nos perfis de fração volumétrica dos sólidos.

A variação do diâmetro médio das partículas não foi feita experimentalmente. Desta forma, os resultados do modelo permitem calcular o efeito da dissolução no diâmetro médio da partícula em função do tempo. Essa avaliação é importante pois o tamanho de partícula pode afetar as propriedades do fluido, como a reologia, a sedimentação de partículas, a formação da torta e a estabilidade do fluido. Desta forma, a simulação é uma ferramenta importante no controle das propriedades do fluido.

Os resultados demonstrados pela Figura 52 apresentam o diâmetro médio *versus* tempo, para a glicerina pura com diferentes quantidades de sal dissolvido.

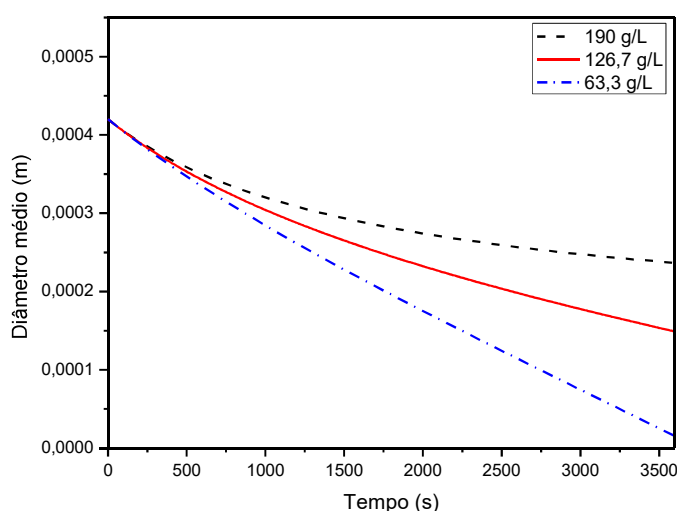


Figura 52. Perfis de diâmetro médio *versus* tempo para a glicerina pura, com diferentes quantidades de sal dissolvido.

Os resultados demonstrados pela Figura 53 mostram o diâmetro médio *versus* tempo, para a glicerina bruta, na condição de 1400 rpm com diferentes quantidades de sal dissolvidas ($2/3$ do valor de saturação e $1/3$ do valor de saturação).

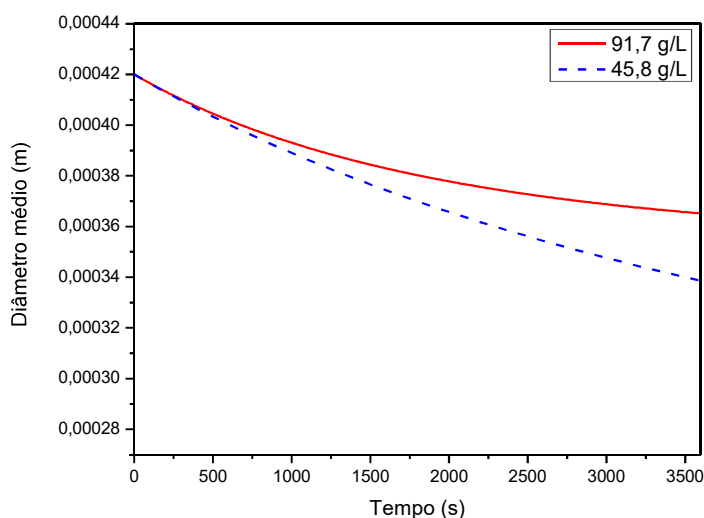


Figura 53. Perfis de diâmetro médio *versus* tempo para a glicerina bruta, com diferentes quantidades de sal dissolvido.

A Figura 54 apresenta a comparação do diâmetro médio para a glicerina pura e bruta em todas as condições estudadas.

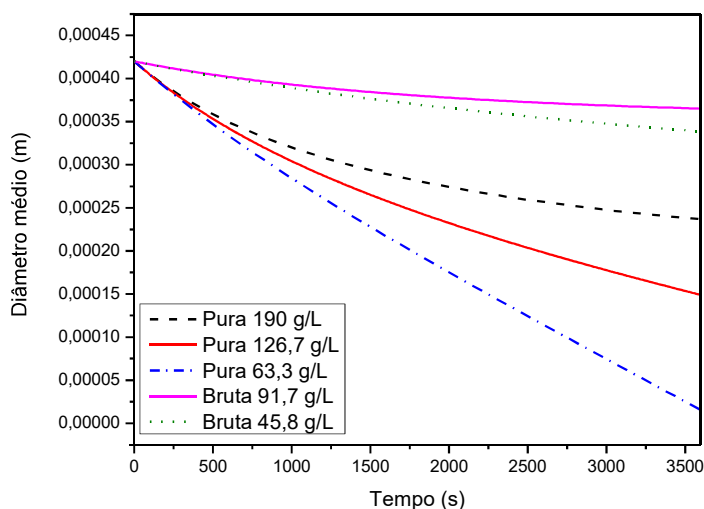


Figura 54. Comparação entre os diâmetros médios *versus* tempo para a glicerina pura e bruta.

A partir da Figura 54, pode-se observar claramente a diferença de cinética entre as duas glicerinas. A glicerina pura apresentou um k maior, relacionado a uma dissolução mais rápida, se comparada à bruta. Esse comportamento pode ser observado na redução do diâmetro médio mais rapidamente, enquanto que a glicerina bruta, por apresentar um k menor, possui uma dissolução mais lenta, logo, a curva de redução do diâmetro médio é menos inclinada.

Fração volumétrica dos sólidos

As figuras 55 e 56 mostram a relação da fração volumétrica *versus* tempo para a glicerina pura e bruta, respectivamente, com diferentes quantidades de sal dissolvida.

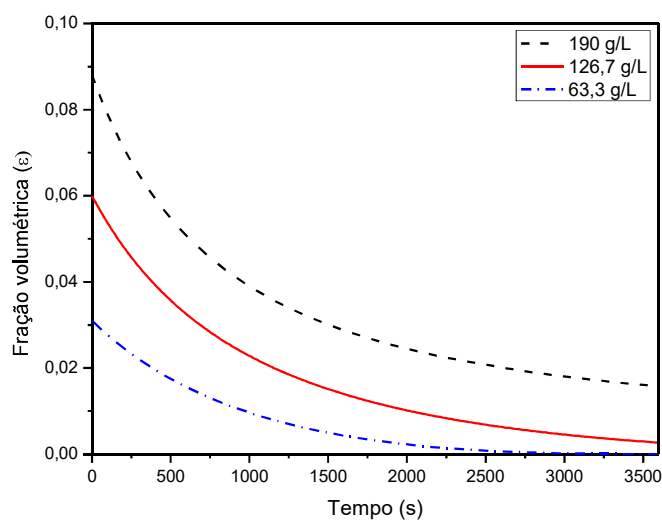


Figura 55. Perfis de fração volumétrica *versus* tempo para diferentes quantidades de sal dissolvido.

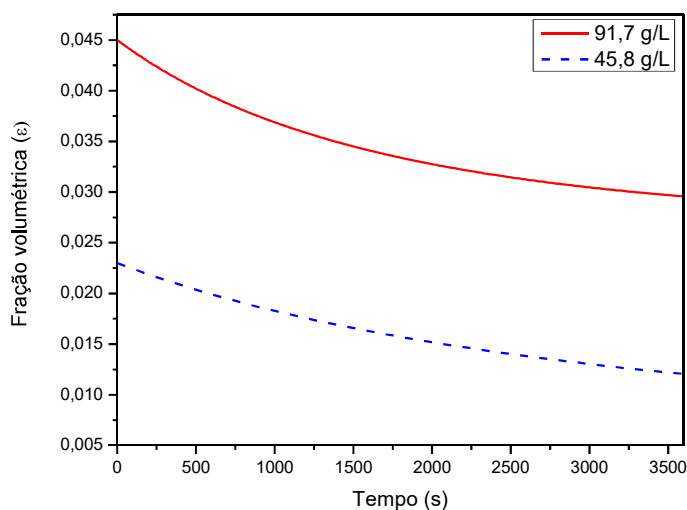


Figura 56. Perfis de fração volumétrica *versus* tempo para diferentes quantidades de sal dissolvido.

Novamente é possível observar o comportamento do processo dissolutivo. As curvas referentes a glicerina pura, decrescem mais rapidamente se comparadas à glicerina bruta.

5 CONCLUSÕES

Este trabalho estudou a cinética de dissolução de partículas de NaCl em fluidos compostos por água e glicerina. Algumas propriedades destas suspensões foram avaliadas e um sistema de mistura foi usado para obter valores para o coeficiente de transferência de massa em diferentes condições experimentais. Um modelo matemático foi utilizado e em cada caso estudado, foi estimado o coeficiente de transferência de massa. A seguir apresentam-se as principais conclusões referentes a cada etapa do trabalho.

1. Preparo dos fluidos:

O tempo de 20 minutos foi suficiente para completa homogeneização dos fluidos; A glicerina bruta apresentou a formação de uma espuma espessa durante o seu preparo. Foi necessário o uso de um agente antiespumante.

2. Caracterização:

A técnica de análise de imagens foi importante para determinação da forma e do tamanho das partículas de sal;

Os fluidos formulados com glicerina pura apresentaram pH ácido, portanto, é necessário usar um aditivo controlador de pH para que o valor se encontre na faixa básica normalmente utilizada pela indústria. As amostras de glicerina bruta apresentaram pH básico, na faixa entre 8 e 9;

Os fluidos preparados apresentaram-se estáveis até 130 °C, com exceção do fluido 3* (50:50 preparado com glicerina bruta), o qual apresentou perda de massa devido evaporação de água acima de 100 °C. Este parâmetro é importante uma vez que os fluidos serão expostos a diversas condições de pressão e temperatura e devem apresentar comportamento estável para não prejudicar a operação de perfuração;

Os valores dos testes de filtração apresentaram um grande volume de filtrado, portanto, é necessário usar um aditivo redutor de filtrado, evitando assim, danos à formação perfurada;

A concentração de glicerina influencia na densidade do fluido formulado. A presença de ésteres presentes nas amostras de glicerina bruta contribui para o baixo valor de densidade encontrado;

A glicerina pura tem viscosidade mais elevada (1,25 g/cm³) se comparada com a amostra de glicerina bruta (0,99 g/cm³).

3. Testes de cinética:

Pôde-se observar que tanto a quantidade de sal dissolvido quanto a velocidade de agitação do sistema influenciam a dissolução, sendo a taxa de agitação, o fator mais predominante, influenciando o comportamento da cinética em dois grandes grupos, que dependem da manutenção das partículas em suspensão;

Testes com glicerina bruta não apresentaram resultados semelhantes de cinética se comparado a glicerina pura. Isto pode ser explicado pela presença de resíduos na glicerina bruta (água, catalisador, metanol ou etanol, ácidos graxos não reagidos), inerentes ao processo de transesterificação que sofrem de óleos vegetais.

4. Simulação:

O coeficiente global de transferência de massa foi estimado e é da ordem de 10⁻⁶. Indicando que a presença de glicerina reduz o valor do coeficiente de transferência de massa. Para a glicerina pura o valor estimado variou no intervalo de 6,92 – 1,59 x10⁻⁶ e para a glicerina bruta no intervalo de 0,58 – 0,55 x10⁻⁶.

Os parâmetros estimados apresentam ajustes com boa confiabilidade, onde valores experimentais e estimados apresentaram comportamentos esperados, com exceção da condição de 500 rpm onde o sistema não foi capaz de manter as partículas em suspensão durante o ensaio, resultando em um coeficiente de transferência de massa não significativo, comportamento verificado no gráfico de comparação entre dados do modelo e experimentais (Figura 51).

Concluindo, fatores como o baixo preço e a grande disponibilidade da glicerina no mercado impulsionam pesquisas visando a busca de novas alternativas para reutilização da glicerina. Os resultados obtidos neste trabalho dão um indicativo da possível utilização da glicerina bruta como base para a formulação de fluidos de perfuração. Levando em consideração a quantidade de impurezas presentes na amostra de glicerina bruta, um tratamento prévio para remoção das mesmas poderá melhorar os resultados.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliação de parâmetros toxicológicos dos fluidos formulados com a glicerina, como avaliação do parâmetro de dose letal (LC₅₀) e avaliação de parâmetros do solo (nitrogênio, potássio e sódio disponível);
- Fazer a avaliação da glicerina proveniente de diferentes fontes (gordura animal e vegetal) já que elas podem apresentar características físico-químicas diferentes;
- Realização de testes de interação folhelho/glicerina. Devido à presença dos grupos hidroxilas na glicerina, que permite a formação de ligações intermoleculares fortes, dificultando a interação do folhelho com a água presente no fluido, evitando assim o inchamento e dispersão do folhelho;
- Avaliar os parâmetros de torta formada após o escoamento de um fluido base glicerina, como espessura, porosidade e permeabilidade. Já que a torta formada precisa ser fina e permeável, de modo a não causar danos a formação ou alargamento da parede do poço;
- Eliminar o metanol na amostra de glicerina bruta e caracterizar novamente os fluidos formulados, para comparação com os valores obtidos neste trabalho;
- Fazer formulação dos fluidos baseando-se no percentual de glicerol presente. Tendo em vista que diferentes fontes para produção do biodiesel, dentre outros fatores, resultarão em gliceras com características físico-químicas distintas.

7 REFERÊNCIAS

- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, NBR 10004, Resíduos Sólidos - Classificação. Rio de Janeiro, 2004.
- AGWU, O. E.; ISEMIN, I. A.; AKPABIO, M. G., Cost benefit analysis of vegetable oils used as alternatives to diesel in the formulation of oil-based drilling muds, Artigo apresentado em Nigeria Annual International Conference and Exhibition, SPE, Nigeria, 2015.
- AKSEL'RUD, G. A.; BOIKO, A. E.; KASHCHEEV, A. E., Kinetics of the solution of mineral salts suspended in a liquid flow, UDC 532.73-3, SPE, 1992.
- APROBIO, 2015. Disponível em: <http://aprobio.com.br/2015/11/24/soja-e-a-materia-prima-de-82-do-biodiesel-produzido-no-brasil/>, Acessado em: 10/06/2018.
- NETO, E. L. G.; SOUZA, C. C.; SILVA, G. F.; RIBEIRO, P. R., Análise reológica e de estabilidade térmica da glicerina pura e em misturas com água, Resumo publicado em: 7º Congresso brasileiro de P&D em petróleo e gás, Aracajú, 2013.
- ALKATAN, M.; OELKERS, E.H. ; DANDURAND, J. L.; SCHOTT, J., Experimental studies of halite dissolution Kinect: The effect of saturation state and The presence of trace metals, Chemical Geology, Elsevier, 137, p. 201-219, 1997.
- ALLEN, G.; BOOTH. C.; JONES, M. N., Polypropylene oxide II – Dilute solution properties and tacticity, Polymer, vol 5, p. 257, 1964.
- ALMEIDA, R. D. F., Avaliação de fluidos de perfuração de base aquosa contendo poliglicóis modificados. Monografia, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- ALVES, A., P., Purificação de glicerol utilizando diferentes adsorventes: análise técnica e termodinâmica, Dissertação de Mestrado, UFRRJ, Seropédica, 2017.
- ANDRADE, L. L., Os evaporitos de Sergipe (Geologia, Exploração e Industrialização), PUC, Rio de Janeiro, 1980.
- ANP, AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, Manual de comunicação de incidentes de exploração e produção de petróleo e gás natural. 2010.
- ANTHONY, J. W.; BIDEAUX, R. A.; BLADH, K. W.; NICHOLS, M. C., Handbook of Mineralogy, Mineralogical Society of America, Chantilly, VA 20151-1110, USA.
- APALEKE, A.; AL- MAJED, A.; HOSSAIN, M.; State of the art and future trend of drilling fluid: An experimental study, Society of Petroleum Engineers, 2012.
- API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Glossary of drilling fluid and Associated terms, 2 edition, Bulletin D11, 1979.
- API – AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE, Joint association survey on drilling costs: Independent Petroleum Association of America, Mid-continent Oil and gas Association, 1991.
- APPLEBY, D. B., Glicerol in: Knothe et al. Manual do biodiesel, Tradução de Luiz Pereira Ramos, São Paulo, p. 295-309, 2006.
- ARAÚJO B. S. A.; Estudo da caracterização de glicerina e seu potencial uso como base para fluido aquoso. Dissertação de mestrado, UENF, Macaé, 2015.
- BAIRD, C.; CANN, M., Química Ambiental. Edição 4, Porto Alegre, Editora: Bokman, 884 p., 2011.
- BARNES, H. A.; HUTTON, J. E.; WALTERS, K. F. R. S., An introduction to rheology, 2 edition, Amsterdam: Elsevier Science Publishers B. V., p. 1-10, 1993.
- BENNET, C. O.; MEYERS, J. E., Fenômenos de transporte: quantidade de movimento, calor e massa, McGraw-Hill do Brasil, São Paulo, 1978.

BIRD, R. B.; STEWART, W. E.; LIGHTFOOT, E. N., Fenômenos de transporte, 2ª edição, Editora LTC, 2004.

BOTELHO, F. V. C., Análise Numérica do Comportamento Mecânico do Sal em Poços de Petróleo. Dissertação de Mestrado, PUC, Rio de Janeiro, 2008.

BLAND, R. G., Quality criteria in selecting glycols as alternative to oil-based drilling fluid systems, Society of Petroleum Engineers, 1994.

BRASIL, CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA, Resolução 001/1986, Brasília, 1986.

BRAGA C. E. H. V. P. F., Ajuste de modelos para propriedades dos fluidos de perfuração contendo glicerina resultante da produção de biodiesel. Monografia, UFF, Niterói, 2011.

BRONSATO, B. J. S.; AZEVEDO, G. C.; PARAISO, E. C. H.; CALÇADA, L. A.; SCHEID, C. M. Dissolution kinetics of NaCl in non-newtonian fluids. ENAHPE, 2017.

BURKE C.J; VEIL J. A., Synthetic- Based Drilling Fluids Has Many Environmental Pluses. Oil and Gas Journal 27, 59 – 64, 1995.

CAENN, R.; CHILLINGAR, G. V., Drilling fluids: State of the art, Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 14, n. 3-4, p. 221-230, 1996.

CAENN R. *et al.*, Fluido de perfuração e Completação. Série Engenharia de Petróleo, Vol. Único, 6ª edição, 2014.

CANAKCI, M., The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstock, Biores, Technol, 98, p.183-190, 2007.

CANDEIA, R. A., Biodiesel de soja: síntese, degradação e misturas binárias. UFPB, 2008.

CARVALHO, A. L., Processamento de lamas de perfuração (lamas a base de água e lamas a base de óleo), Relatório PRH nº16, UNIFEI, 2005.

CARVALHO, R. V., Estudo da dissolução de partículas de NaCl em fluido de perfuração base aquosa viscosificados com bentonita, Dissertação de Mestrado, UFRRJ, 2017.

CATARINA, A., Perfuração de poços, Material didático, Apresentação de slides, 2007.

CHUN-HUI, Clayton Z.; BELTRAMINI, Jorge N.; FAN, Yong-Xian; LU, Max G. Q., Chemoselective Catalytic Conversion of Glycerol as a Bio renewable Source to Valuable Commodity Chemicals. *Chemical Society Reviews*. v. 37, p. 527-549. 2008.

COSTA, J. C. M., Estudo de fluidos de perfuração não aquosos: proposta de uma metodologia para caracterização, Monografia, UFRN, 2015.

CREMASCO, M. A., Fundamentos da transferência de massa, 2ª edição, Editora Unicamp, 2002.

CUNHA, R. R., Estudo preliminar sobre o uso da glicerina proveniente da produção de biodiesel como base para fluidos de perfuração de poços de petróleo, Monografia, UENF, Macaé, 2015.

DARLEY, H. C. H.; GRAY, G. R., Composition and properties of drilling and completion fluids, 5 edition, Ed. Houston: Gulf Pub. Co. Book division, 1996.

DAUREA, A. P., Glicerina, Resíduo da produção de biodiesel, na terminação de novilhas da raça nelore. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 2010.

DONSUMU, A.; UGUNRIDE, J. E., Development of environmentally friendly oil based mud using palm oil and groundnut oil. SPE, Nigeria, 2010.

DURRIEU, J *et al.*, Environmentally friendly invert fluid systems with enhanced rate of biodegradation. Conferência Internacional de Saúde, Segurança e Meio Ambiente na Exploração e Produção de óleo e gás, Noruega, 2000.

FAM, M.; DUSSEAUULT, M., Evaluation of surface-related phenomena using sedimentation tests. Geotechnical Testing Journal, Vol. 21, Nº 3, 1998.

FARMER, P.; MILLER, D.; WOODS, R., Exploring the subsalt, Oilfield review, p. 50-64, Gatwick, 1996.

FÉLIX, T. F.; VIDAL, E. L. F.; GARCIA, R. B., Desenvolvimento de fluidos de perfuração a base de água com alta capacidade de injeção e alta lubrificidade, 2007.

FELTRE, R., Química Geral, vol. 1, 6ª edição, Editora Moderna, São Paulo, 2004.

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, vol. 28, n. 1, São Paulo, 2005.

FREIRE, N., Petrobras inicia produção em campo do pré-sal. Disponível em: <http://www.pontodevistaonline.com.br/petrobras-inicia-producao-em-campo-pre-sal/>, Acessado em: 09/11/17.

FRIEDHEIM, J., Second-generation synthetic drilling fluids. Journal of Petroleum Engineer, SPE, v. 49, n. 7, 1997.

GONÇALVES, J. T., Fluidos não aquosos, Manual Petrobras, Rio de Janeiro, 2009.

GROWCOCK, F. B.; ANDREWS, S. L.; FERDERICK, T. P., Physicochemical properties of synthetic drilling fluids, Society of Petroleum Engineers and International Association of Drilling Contractors, paper IADC/SPE 27450, IADC/SPE Drilling conference Dallas, 1994.

ISMAIL, A. R.; JANNAH, N. I.; JAAFAR, M. Z.; HASSAN, R., The application of biodiesel as an environmental friendly drilling fluid to drill oil and gas wells. Proceedings of the 5th Sriwijaya International Seminar on Energy and Environmental Science and Technology, Indonesia, 2014.

IOPG – International Association of Oil and Gas Producers, Environmental aspects of the use and disposal of non-aqueous drilling fluids associated with offshore and gas operations, Report 342, 2013.

KHODJA, M.; KHODJA-SABER, M.; CANSÉLIER, J. P.; COHAUT, N.; BERGAYA, F., Drilling fluid technology: Performances and Environmental Considerations, Products and Services, from R&D to final solutions, 2010.

LIMA, H. R., Perfuração de poços de petróleo: Sistema de circulação, Curso promovido pela ANP/PRH-25, UFPB, Campina Grande, 2001.

LOMBA, R., Fluidos de perfuração, Apostila Pós-Graduação Lato Sensu, PUC, Rio de Janeiro, 2007.

LOPES, O. R., Desenvolvimento de biofluidos de perfuração para poços de petróleo na base biodiesel, diesel e água. Monografia, UNB, Brasília, 2016.

YAKOUB, M.C., Desenvolvimento de novos lubrificantes para fluidos de perfuração de base água a partir de glicerol. 32ª Reunião anual da sociedade brasileira de química, 2009.

MACEDO, T. P., Estudo e caracterização de fluido de perfuração sintético. Monografia, UENF, Macaé, 2014.

MACHADO, J. C. V., Relógia e escoamento de fluidos. Ênfase na indústria do Petróleo, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2002.

MAGALHÃES, S. C.; FONSECA, T. F.; DEMAUIR, M.; PINTO, J. C.; CALÇADA, L. A.; SCHEID, C. M., Determinação do coeficiente de transferência de massa do cloreto de sódio em água em sistemas agitados, ENEMP, 2011.

MAGALHÃES, S. C.; CALÇADA, L. A.; SCHEID, C. M.; PINTO, J. C., Determinação do coeficiente de transferência de massa do cloreto de sódio em água em sistemas agitados, ENGEVISTA, vol. 16, n. 3, p. 330-345, 2014.

MARTINS, L. A. A., Modelagem e determinação do coeficiente convectivo de transferência de massa de partículas de NaCl no escoamento de salmoura, Dissertação de Mestrado, UFRRJ, 2014.

MARTINS, S. S. S.; SILVA, M.P.; AZEVEDO, M. O.; SILVA, M. P., Produção de petróleo e impactos ambientais: Algumas considerações. Revista Holos, Ano 31, Vol. 6, 2015.

MEDEIROS, F. A. S., Análise do comportamento de colunas de revestimento frente à movimentação do sal em poços de petróleo, Dissertação de Mestrado, PUC, 1999.

MELO, K.C., Avaliação e Modelagem Reológica de Fluidos de Perfuração Base Água, Tese de Mestrado, 100p. PPGEQ/UFRN, Natal, 2008.

MENESES, J. P. C. H., Estudo da dissolução de partículas de NaCl em fluidos não-newtonianos, Dissertação de Mestrado, UFRRJ, 2016.

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA (2018). Disponível em: http://www.mme.gov.br/web/guest/pagina-inicial/outras-noticias/-/asset_publisher/32hLrOzMkWWb/content/percentual-obrigatorio-de-biodiesel-passa-para-10-. Acessado em: 11/06/2018.

MORAIS, J. M., Petróleo em águas profundas: Uma história tecnológica da Petrobras na exploração e produção *offshore*, Instituto de pesquisa econômica e aplicada – Petrobras, Brasília, 2014.

MOTA, C. J. A.; DA SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C., Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da glicerina de produção de biodiesel, UFRJ, 2009.

NASCIMENTO, A, Exploração de petróleo em camadas do pré-sal no Brasil: um estudo de caso no poço 1-sps-50, Dissertação de Mestrado, UNIFEI, 2010.

OLIVEIRA, J. E.; IDAGAWA, L. S.; NOGUEIRA, E. C., Evaporitos na bacia de Campos, aspectos Geológicos e problemas de perfuração, Petrobras/CENPES-475, 1985.

OOI, T. I.; YOUNG, K. C.; HAZIMAH, A. H.; DZULKEFLY, K., WAN-YUNUS, W. M. Z., Journal of Oil Science, 2004.

PAGLIARO, M.; ROSSI, M., Future of glycerol – New usages for a versatile raw material, RSC Publishing (Green Chemistry Book Series), Chapter 1, Cambridge, 2008.

PATRÃO, W. C. F., Estudo teórico e experimental da dissolução de partículas de NaCl no escoamento em salmoura, Dissertação de Mestrado, UFRRJ, 2012.

PETROBRAS, 2014. Disponível em <<http://sites.petrobras.com.br/minisite/memoria/presal>>. Acessado em: 09/11/17.

PEREIRA, P. A. P.; ANDRADE, J. B., Fontes, Reatividade e Quantificação de metanol e etanol na atmosfera. Química Nova, Vol. 21, Edição 6, 1998.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W.; MALONEY, J. O., Perry's chemical engineers handbook. New York, McGraw-Hill, 1997.

PIRES, P. J. M., Utilização do cascalho de perfuração de poços de petróleo para a produção de cerâmica vermelha. Tese de Doutorado, PUC, Rio de Janeiro, 2009.

POMERLAU D. G.; Glycerol based drilling fluids. US 2009/0143254 a1, United States, 2009.

RANGEL, N. S., Gerenciamento de resíduos da perfuração de poços de petróleo e gás offshore: fluidos e cascalhos de perfuração. Monografia de final de curso em Especialização em Engenharia de Campo SMS, UFES, 2015.

RIVALDI, J. D.; SARROUH, B. F.; FIORILO, R.; SILVA, S. S., Glicerol de biodiesel, Biotecnologia Ciência & desenvolvimento, n. 37, 2007.

ROCHA, L. A. S.; AZUAGA, D.; ANDRADE, R.; VIEIRA, J. L. B.; SANTOS, O. L. A., Perfuração direcional, 3ª edição, Editora Interciência, Rio de Janeiro, 2011.

SANTANA, E. G. C.; ECHEVARRIA, E. M.; DRUZIAN J. I.; BRANDÃO, L. V.; ECHEVARRIA M. A., Formulação de um fluido de perfuração à base de água com glicerina e baixo percentual de goma xantana, 2014.

SANTOS, A. S., Desenvolvimento de Metodologia de Prospecção Tecnológica em documentos de patente e em contrato de transferência de tecnologia, como instrumento para tomada de decisão: os casos das patentes de óleos essenciais e dos contratos da indústria brasileira de aromas e fragrâncias. Tese de doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2005.

- SANTOS, A. F., Novas perspectivas da Glicerina-Síntese de novos nitratos com propriedades farmacológicas e melhoradores de cetano, Dissertação de Mestrado, UFPB, 2009
- SCHAFFEL, S. B., A questão ambiental na etapa de perfuração de poços marítimos de óleo e gás no Brasil, Dissertação de Mestrado, UFRJ, 2002.
- SHARMA, K. R, Principles of mass transfer, Easter Economy Edition, PHI, 2007.
- SHUIXIANG *et al.*, An environment friendly drilling fluid system. *Petrol. Explor. Develop.* Vol. 38, Issue 3, 369 -378, China, 2011.
- SILVA C. T., Desenvolvimento de fluidos de perfuração a base de óleos vegetais. Monografia. UFRN, Natal, 2003.
- SILVA, R. F. A. W. G.A. L., Avaliação de fluidos de perfuração de base aquosa contendo poliglicóis modificados. Monografia, UFRJ, Rio de Janeiro, 2010.
- SILVA, B. R. A., Avaliação da filtração de fluidos de perfuração não newtonianos utilizando a teoria simplificada da filtração. Dissertação de Mestrado, UFRRJ, Seropédica, 2017.
- SIMON, B., Dissolution rates of NaCl and KCl in aqueous solution, *Journal of Crystal growth*, n. 52, p. 789-794, France, 1981.
- SOLOMONS, T. W. G; Fryhle, C. B. *Química Orgânica*, vol. 1, 9 ed. LTC, 2009.
- TEIXEIRA, G. T., Aplicação de polímeros altamente ramificados derivados do glicerol para inibir problemas de estabilidade em perfuração de poços de petróleo, Tese de Doutorado, UFRJ, Rio de Janeiro, 2014.
- THOMAS, J.E., *Fundamentos da Engenharia de Petróleo*. Rio de Janeiro, Petrobras, 2001, 271p.
- UBRABIO, Disponível em http://www.ubrablo.com.br/1891/noticias/b20menospoluicaoemaiseconomia_251523/, Acessado em 02/03/2018.
- UMPIERRE, A. P.; MACHADO, F., Gliceroquímica e valorização do glicerol. *Rev. Virtual Química*, Vol. 5, nº 1, 106-116, 2013.
- VAQUEIRO, R. L. C., Avaliação do potencial de contaminação de aquíferos porosos a partir de perfuração de poços de petróleo utilizando fluido n-parafina. Dissertação de Mestrado, USP, São Paulo, 2006.
- VEIGA, L. F., Estudo da toxicidade marinha de fluidos de perfuração de poços de óleo e gás, Dissertação de mestrado, UFF, Niterói, 1998.