



## 2º CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO & GÁS

### ESTUDO DA INFLUÊNCIA DA HIDRÓLISE DE FLUIDOS A BASE DE ÉSTERES METÍLICOS NAS SUAS PROPRIEDADES REOLÓGICAS

Ana Lúcia Francischet Altoé<sup>1</sup>, Regina Sandra Veiga Nascimento<sup>2</sup>, Edimir Brandão<sup>3</sup>, Carlos Henrique de Sá<sup>4</sup>

<sup>1</sup> Polo de Xistoquímica, Instituto de Química/UFRJ, [ana.altoe@ig.com.br](mailto:ana.altoe@ig.com.br)

<sup>2</sup> Polo de Xistoquímica, Instituto de Química/UFRJ, [rsandra@iq.ufrj.br](mailto:rsandra@iq.ufrj.br)

<sup>3</sup> e <sup>4</sup> Cenpes, Petrobras

**Resumo** – A perfuração de poços de petróleo em ambientes marinhos requer a utilização de fluidos não agressivos ao meio ambiente, como aquelas a base de ésteres, que em lâminas d'água não muito profundas, são extremamente vantajosos. Entretanto, sua utilização em regiões de águas profundas, podem apresentar um grande aumento da viscosidade, ocasionando sérios problemas operacionais e perdas econômicas consideráveis. Os fluidos a base de ésteres contém uma mistura de ésteres graxos, provenientes da transesterificação de óleos vegetais, e vários outros aditivos. A composição desta mistura tem grandes consequências nas propriedades físicas e químicas dos fluidos, como viscosidade e tendência à hidrólise, e também nas propriedades reológicas. O objetivo principal é estabelecer correlações entre as características estruturais de ésteres graxos metílicos e a tendência destes a sofrer hidrólise alcalina em condições de perfuração. Os ésteres utilizados para este estudo são oleato, estearato e laurato de metila. A cinética desta reação é acompanhada por RMN<sup>1</sup>H.

Palavras-Chave: fluido de perfuração; graxos; ésteres; metílicos

**Abstract** – The drilling of wells in deepwater requires the use of environmentally correct fluids, as the ester based drilling fluids, that in shallow water conditions are extremely advantageous. However, its use in ultra deepwater regions, produces an increase of the viscosity, causing serious operational and economical problems. The ester based drilling fluids contain a fatty acid methyl esters mixture, obtained from soybean oil transesterification, and many others additives. The composition mixture has an influence on the physical and chemical properties of the fluids, as viscosity and hydrolysis tendency, and also on the rheological properties. The principal objective is to establish correlations between structural characteristics of fatty acids methyl esters and their basic hydrolysis tendency on drilling conditions. The esters used for this study were methyl esters of oleic, stearic and lauric acids. The kinetics of the hydrolysis reaction was obtained with <sup>1</sup>H NMR.

Keywords: drilling fluids, fatty acid, esters, methyl

## 1. Introdução

A perfuração de poços de petróleo em ambientes marinhos requer a utilização de fluidos não agressivos ao meio ambiente que apresentem biodegradabilidade e baixa toxicidade, como aquelas a base de ésteres.

A utilização dos fluidos a base de ésteres na perfuração de poços em lâminas d'água não muito profundas, é extremamente vantajosa em virtude das excelentes propriedades apresentadas pelo material, como lubricidade e proteção às formações de folhelhos sensíveis à água. Entretanto, na perfuração de poços em regiões de águas profundas, os fluidos a base de ésteres podem apresentar um grande aumento da viscosidade, principalmente durante a operação em lâminas d'água de mais de 2000 m. Este aumento de viscosidade, gerado pela troca de calor com ambientes de até 4°C e altas pressões, ocasiona sérios problemas operacionais, podendo chegar à paralisação das atividades e consequentemente a perdas econômicas consideráveis.

Os fluidos a base de ésteres são usados na forma de uma emulsão de fase inversa (água em óleo) e contém, além de uma mistura de ésteres graxos, provenientes da transesterificação de óleos vegetais, uma série de outros aditivos como emulsificantes e densificantes. A composição da mistura de ésteres graxos varia consideravelmente, dependendo da natureza (tipo) do óleo vegetal e do álcool utilizados na transesterificação e tem, evidentemente, grandes conseqüências nas propriedades físicas e químicas das misturas, como viscosidade e tendência à hidrólise. Sabe-se, hoje, que a extensão da cadeia hidrocarbônica, dos segmentos carboxilato e alcoila dos ésteres graxos, tem grande influência nas propriedades reológicas e na temperatura de cristalização destes compostos. A presença e o número de insaturações e de ramificações existentes na estrutura dos ésteres também tem um efeito sobre aquelas propriedades.

Além disso, a estrutura do segmento alcoila do éster tem influência na tendência, do composto, de sofrer hidrólise alcalina durante a perfuração, gerando ácidos carboxílicos que talvez estejam concorrendo para o aumento da viscosidade do meio devido a provável formação de microcristalitos, os quais confeririam um comportamento excessivamente viscoso aos fluidos nas condições da perfuração (alta pressão e baixas temperaturas).

Foram sintetizados ésteres graxos metílicos, utilizando-se ácidos de diferentes tamanhos de cadeia hidrocarbônica e contendo diferentes graus de insaturação. Estes ésteres são avaliados quanto a tendência a sofrer hidrólise nas condições de perfuração.

## 2. Objetivo

O presente estudo tem como objetivo principal estabelecer correlações entre as características estruturais (tamanho de cadeia e presença de insaturação) de ésteres graxos metílicos e a tendência destes ésteres a sofrer hidrólise básica em condições de perfuração.

## 3. Relevância do Tema

Existe hoje uma grande pressão de entidades ambientais no sentido de restringir o uso de fluidos considerados tóxicos e não biodegradáveis. Os fluidos a base de óleos minerais, embora apresentem excelentes propriedades reológicas, têm tido o seu uso descontinuado por causarem um certo impacto ambiental.

Estes fluidos a base de óleos minerais têm sido substituídos por fluidos de base sintética, constituídos por ésteres graxos. Estes, entretanto, vêm apresentando sérios problemas de aumento de viscosidade durante a perfuração de poços em águas profundas. Logo, um estudo que possibilite a caracterização dos fatores que levam ao grande aumento da viscosidade dos fluidos a base de ésteres quando submetidos a baixas temperaturas e altas pressões possibilitará que sejam sugeridas soluções para o problema.

## 4. Metodologia

A princípio, foi estudada a cinética de hidrólise de diferentes ésteres metílicos em condições muito drásticas. Isto é, estes ésteres foram submetidos à um pH muito elevado (solução de KOH 50%, pH em torno de 12) e refluxo intenso. Retirou-se alíquotas de 4,0 ml durante a reação de hidrólise e de 30 em 30 minutos a partir do início do aquecimento até duas horas e meia após o início do refluxo. Foram utilizados os ésteres Oleato de Metila, Estearato de Metila e Laurato de Metila. Numa etapa posterior, serão determinados os efeitos da concentração dos diferentes ácidos carboxílicos formados na hidrólise e na formação dos microcristalitos no meio.

A aparelhagem requerida é uma aparelhagem de refluxo, ou seja, um balão de duas ou três bocas, para a retirada das alíquotas durante a reação, um condensador de bolas e uma placa de aquecimento. As alíquotas retiradas são tratadas com ácido clorídrico, para parar a reação de hidrólise, e depois faz-se extração do éster e do ácido com dicloro metano (ácido e éster ficam na mesma fase, a fase orgânica). Após a evaporação do solvente, as amostras são analisadas em RMN<sup>1</sup>H (Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio), para acompanhamento da cinética de reação.

#### 4. Resultados e Discussão

As análises dos espectros de RMN obtidos mostram que após uma hora e meia de refluxo o éster utilizado já havia sido totalmente hidrolizado, gerando o ácido correspondente. Foi possível observar também um grande aumento na viscosidade do meio após este tempo de refluxo e após a interrupção da agitação.

Isto pode ser observado nas figuras 1 e 2. A figura 1 corresponde ao éster puro, utilizado na reação de hidrólise. A figura 2 corresponde ao ácido gerado após uma hora e meia de refluxo.

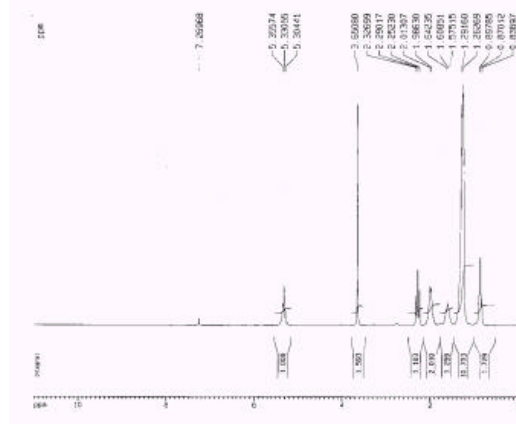


Figura 3. Cinética de reação de hidrólise

## 7. Agradecimentos

Agradeço à ANP, CTPETRO – FINEP e CENPES – PETROBRAS.

## 8. Referências

- JONES, III. Non-Polluting Non-toxic Drilling Fluid Compositions and Method of Preparation. U.S. Patent n<sup>o</sup> 4631136 (1996).
- Schlumberger Dowell Coordination Homepage, SDC Web Team Sugarland, TX, USA, 1998.
- Schlumberger Dowell Business Line Manuals, CD Version 1.2, ITM-1144, 1998.
- SRIVASTAVA, A. & PRASAD, R. Rheological behaviour of fatty acid methyl esters. *Indian Journal Of Chemical Technology.*, v. 6, p. 473-481, november 2001