



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO DE ENGENHARIAS
CURSO DE ENGENHARIA QUÍMICA

Maria Helena Lima da Silva

**APLICAÇÃO DE GÉIS À BASE DA GLICERINA BRUTA PARA FRATURAMENTO
HIDRÁULICO DE POÇOS DE PETRÓLEO**

MOSSORÓ

2024

Maria Helena Lima da Silva

**APLICAÇÃO DE GÉIS À BASE DA GLICERINA BRUTA PARA FRATURAMENTO
HIDRÁULICO DE POÇOS DE PETRÓLEO**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Keila Regina Santana, Profa. Dra.

MOSSORÓ

2024

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Bibliotecas
da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

S586a Silva , Maria Helena Lima da.
Aplicação de géis à base da glicerina bruta para
fraturamento hidráulico de poços de petróleo /
Maria Helena Lima da Silva . - 2024.
37 f. : il.

Orientadora: Keila Regina Santana.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Engenharia
Química, 2024.

1. glicerina bruta. 2. fraturamento
hidráulico. 3. hidroxipropilguar. 4. economia
circular.. I. Santana, Keila Regina, orient. II.
Título.

Ficha catalográfica elaborada por sistema gerador automático em conformidade
com AACR2 e os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Biblioteca Campus Mossoró / Setor de Informação e Referência

Bibliotecária: Keina Cristina Santos Sousa e Silva

CRB: 15/120

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

Maria Helena Lima da Silva

**APLICAÇÃO DE GÉIS À BASE DA GLICERINA BRUTA PARA FRATURAMENTO
HIDRÁULICO DE POÇOS DE PETRÓLEO**

Monografia apresentada à Universidade Federal Rural do Semi-Árido como requisito para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Keila Regina Santana, Profa. Dra.

Defendida em: 24/10/2024.

BANCA EXAMINADORA

Keila Regina Santana, Profa. Dra. (UFERSA)
Presidente

Antônio Robson Gurgel, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

Jardel Dantas da Cunha, Prof. Dr. (UFERSA)
Membro Examinador

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus.

Agradeço à minha orientadora, Dra. Keila Regina Santana, por toda a orientação, suporte e compreensão.

Agradeço aos meus pais, Francisca Abilene de Lima e José Moura da Silva, por todo o apoio durante a execução da pesquisa.

Agradeço à técnica do laboratório, Daianni Ariane da Costa Ferreira, pela disponibilidade e auxílio nas pesquisas do laboratório.

Agradeço à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis- ANP, à Financiadora de Estudos e Projetos – FINEP e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP, ambas pelo financiamento da pesquisa, e ao Programa de Recursos Humanos da ANP – PRH 55.1.

Agradeço ao coordenador do Programa de Recursos Humanos da ANP – PRH 55.1, Frederico Ribeiro do Carmo, pela assistência à pesquisa.

Agradeço aos meus amigos Rita Taynara Alves da Câmara, Livia Christina de Araújo Silva, Cintya Luana de Oliveira Moura, Elói Romão dos Santos Souza, Pamella Domingos Paulino, Rian Aurélio Vieira, Laís Tamires Oliveira Moraes, Nadson Naelyson Alves de Holanda e Pedro Ferreira da Silva Neto.

Agradeço a Banca Examinadora, Antônio Robson Gurgel e Jardel Dantas da Cunha, pelas considerações e correções dadas para melhorar meu trabalho.

ÉPIGRAFE

“Tudo posso naquele que me fortalece.”
Filipenses 4:13

RESUMO

O aumento da produção de biodiesel tem gerado uma quantidade significativa do seu coproduto, a glicerina bruta, sendo necessário analisar medidas para reaproveitá-la de forma a contribuir com a economia circular. O fraturamento hidráulico é um método que bombeia um fluido viscoso a alta pressão com intuito de criar fraturas na área ao redor do poço com finalidade de estimular a produção de hidrocarbonetos. O objetivo do trabalho foi propor a aplicação da glicerina bruta na formulação de géis de fraturamento hidráulico e avaliar sua viabilidade para atuar no método de estimulação de poços. O gel foi produzido utilizando um polímero (hidroxipropilguar – HPG), a glicerina bruta e outros aditivos necessários para formar o gel. Todos os reagentes foram adicionados em um agitador Hamilton Beach para homogeneização. Para avaliar o gel, foram realizadas as análises de viscosidade, turbidez e perda de massa. Para obtenção dos resultados e interpretação dos mesmos, foi utilizado o *Statistica Software versão 8.0*, sendo possível obter os efeitos, diagrama de pareto e as superfícies respostas. Os resultados obtidos mostraram que o aumento da concentração da glicerina promove um aumento na viscosidade aparente, para sistemas com 1lb/bbl de HPG, e na turbidez. Além disso, a viscosidade aparente não sofreu influência significativa dos parâmetros avaliados dentro dos intervalos utilizados quando houve variação do quebrador. Por outro lado, no que se refere a turbidez, observou-se que o menor valor de turbidez foi obtido para maiores concentrações de persulfato de amônio e para maiores temperaturas, condição esta favorável para um gel de fraturamento hidráulico. Com isso, observou-se que a glicerina bruta apresenta potencial para atuar no método de estimulação de poços.

Palavras-chave: glicerina bruta; fraturamento hidráulico; hidroxipropilguar; economia circular.

ABSTRACT

The increase in biodiesel production has generated a significant amount of its byproduct, crude glycerin, and it is necessary to analyze measures to reuse it in order to contribute to the circular economy. Hydraulic fracturing is a method that pumps a viscous fluid at high pressure in order to create fractures in the area around the well in order to stimulate the production of hydrocarbons. The objective of the study was to propose the application of crude glycerin in the formulation of hydraulic fracturing gels and to evaluate its viability for acting in the well stimulation method. The gel was produced using a polymer (hydroxypropylguar - HPG), crude glycerin and other additives necessary to form the gel. All reagents were added to a Hamilton Beach shaker for homogenization. To evaluate the gel, viscosity, turbidity and mass loss analyses were performed. To obtain and interpret the results, Statistica Software version 8.0 was used, making it possible to obtain the effects, Pareto diagram and response surfaces. The results obtained showed that increasing the glycerin concentration promotes an increase in apparent viscosity, for systems with 1 lb/bbl of HPG, and in turbidity. Furthermore, the apparent viscosity was not significantly influenced by the parameters evaluated within the intervals used when there was variation in the breaker. On the other hand, with regard to turbidity, it was observed that the lowest turbidity value was obtained for higher concentrations of ammonium persulfate and for higher temperatures, a favorable condition for a hydraulic fracturing gel. Thus, it was observed that crude glycerin has potential to act in the well stimulation method.

Keywords: crude glycerin; hydraulic fracturing; hydroxypropyl guar; circular economy.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Técnica de Fraturamento hidráulico.....	17
Figura 2 – Estrutura química da HPG.	19
Figura 3 – Reação de transesterificação do biodiesel.....	20
Figura 4 –Viscosidade aparente para o primeiro planejamento.	26
Figura 5 – Turbidez para o primeiro planejamento.	28
Figura 6 – Superfície de resposta da interação da concentração de HPG e temperatura.	29
Figura 7 – Perda de massa para o primeiro planejamento.....	31
Figura 8 – Superfície de resposta da interação da concentração de HPG e temperatura.	32
Figura 9 – Viscosidade aparente para o segundo planejamento.....	33
Figura 10 – Turbidez para o segundo planejamento.....	34
Figura 11 – Superfície de resposta da interação da concentração de persulfato de amônio e temperatura.....	34
Figura 12 – Perda de massa para o segundo planejamento.	35

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Viscosidade aparente versus concentração de glicerina: 1 lb/bbl (I), 2 lb/bbl (II) e 3 lb/bbl (III).	27
Gráfico 2 – Turbidez versus a concentração de glicerina para os três níveis de concentração de HPG utilizados: 1 lb/bbl (I), 2 lb/bbl (II) e 3 lb/bbl (III).	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros avaliados para o primeiro planejamento.	23
Tabela 2 – Concentração de reagentes para o primeiro planejamento.	23
Tabela 3 – Parâmetros avaliados para o segundo planejamento.	24
Tabela 4 – Concentração de reagentes para o segundo planejamento.....	24

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPG	Hidroxipropilguar
PM	Perda de massa
$m_{inicial}$	Massa inicial antes da estufa
m_{final}	Massa final depois da estufa
NTU	Unidade de Turbidez Nefelométrica

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO.....	15
2.	OBJETIVOS.....	16
3.	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1.	Fraturamento hidráulico	17
3.2.	Fluido de fraturamento hidráulico	18
3.3.	Hidroxipropilguar (HPG)	18
3.4.	Glicerina Bruta	19
3.5.	Economia circular.....	21
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1.	Materiais utilizados	22
4.2.	Obtenção do gel de fraturamento hidráulico	22
4.3.	Parâmetros avaliados	22
4.3.1.	Concentração de glicerina bruta, concentração de hidroxipropilguar e temperatura. 22	
4.3.2.	Concentração de glicerina bruta, concentração de persulfato de amônio e temperatura.....	23
4.4.	Variáveis de resposta.....	24
4.4.1.	Viscosidade aparente	24
4.4.2.	Turbidez.....	24
4.4.3.	Perda de massa	25
4.5.	Avaliação dos resultados	25
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1.	Concentração de glicerina bruta, concentração de hidroxipropilguar e temperatura .26	
5.1.1.	Viscosidade aparente	26
5.1.2.	Turbidez.....	28

5.1.3.	Perda de massa	30
5.2.	Concentração de glicerina bruta, concentração de persulfato de amônio e temperatura.....	32
5.2.1.	Viscosidade aparente.....	32
5.2.2.	Turbidez.....	33
5.2.3.	Perda de massa	35
6.	CONCLUSÕES.....	36
7.	REFERÊNCIAS	37

1. INTRODUÇÃO

A produção de biodiesel pela transesterificação de óleos e gorduras tem gerado uma quantidade significativa de glicerina bruta, sendo esta um coproduto resultante da reação. (WANG H. *et al.*, 2024). Em virtude de sua quantidade, há um estímulo para estudar novas aplicações para a glicerina bruta de forma a reaproveitar este subproduto e para contribuir com a economia circular (JITJAMNONG *et al.*, 2023).

O fraturamento hidráulico consiste em um método de estimulação de poços que utiliza um fluido injetado a alta pressão gerando fraturas nas rochas e promovendo um aumento da produção de petróleo e gás (CHAUHAN *et al.*, 2019). Isso acontece em função do aumento da área de contato causado pelas fraturas resultantes do diferencial de pressão (SABA, 2017). Essas fraturas formadas possuem uma elevada permeabilidade de forma a recuperar o petróleo e o gás presente na formação (KAR *et al.*, 2023).

Os fluidos de fraturamento hidráulico devem possuir a função de transportar o propante, sendo este o agente de sustentação necessário para manter a fratura aberta, além de possuir uma estabilidade para suportar elevadas temperaturas e altas pressões (ZHANG *et al.*, 2024). Além disso, devem possuir uma característica de serem facilmente quebrados ao final do bombeio, com intuito de facilitar o retorno dele para superfície (DAS *et al.*, 2018). Os fluidos injetados nas rochas devem possuir a característica de elevada viscosidade e, por isso, as soluções de polímeros à base de água têm sido utilizadas para compor géis de fraturamento hidráulico, uma vez que eles promovem um aumento na viscosidade (CHAUHAN *et al.*, 2019).

A goma guar é um polissacarídeo natural bastante utilizado em aplicações como a extração de petróleo e gás. Através dela, encontram-se alguns derivados, como a hidroxipropilguar (HPG) (NSENGIYUMVA *et al.*, 2024). Este derivado é um agente gelificante frequentemente usado para atuar no método de estimulação de poços (MONTGOMERY, 2013), sendo obtido através da reação da goma guar e do óxido de propileno (SANTANNA, 2003).

Com base no exposto, o presente trabalho teve o objetivo de propor a utilização da glicerina bruta proveniente do processo de transesterificação do biodiesel em géis de fraturamento hidráulico, visando avaliar seu potencial para atuar no método de estimulação de poços e contribuir para a economia circular.

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos Gerais

- O trabalho possui como principal objetivo avaliar o potencial da aplicação da glicerina bruta na formulação de géis de fraturamento hidráulico a fim de reaproveitar este coproduto da oriundo da produção do biodiesel.

2.2. Objetivos Específicos

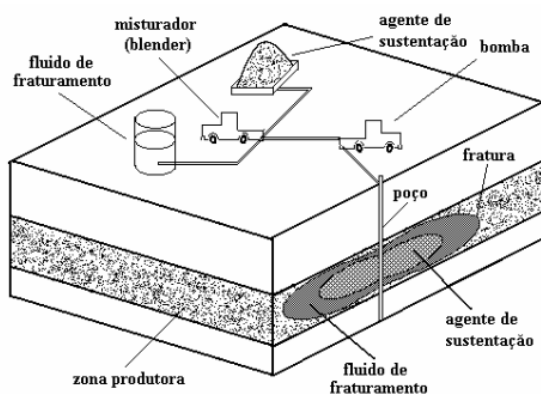
- Os objetivos específicos do trabalho são:
 - Avaliar a influência da concentração da glicerina bruta nas propriedades físico-químicas de géis de fraturamento poliméricos;
 - Avaliar a influência da concentração da hidroxipropilguar nas propriedades físico-químicas de géis de fraturamento poliméricos;
 - Avaliar o comportamento dos géis formulados quando submetidos a diferentes temperaturas;
 - Avaliar a influência da concentração de persulfato de amônio no processo de quebra dos géis.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Fraturamento hidráulico

O fraturamento hidráulico é um método frequentemente utilizado para estimular a produção de poços de petróleo e gás, auxiliando também na permeabilidade dos reservatórios com intuito de melhorar a captação dos materiais de maneira eficiente (DAVOODI *et al.*, 2023). Esse processo ocorre por meio do bombeio de um fluido viscoso injetado a alta pressão que tem o intuito de fraturar a rocha (DAS *et al.*, 2018). Através desse método, gera-se uma rede de fraturas que possuem uma elevada condutividade na área ao redor do poço (ZHANG *et al.*, 2024).

Figura 1 – Técnica de Fraturamento hidráulico.



Fonte: Santanna (2003).

O fraturamento hidráulico também é explorado em reservatórios não convencionais. De acordo com Al-Hajri *et al.* (2022), os reservatórios de xisto apresentam potencial para a recuperação de hidrocarbonetos apesar da sua baixa permeabilidade e porosidade, sendo o fraturamento hidráulico uma alternativa para auxiliar na exploração, em que as perfurações horizontais complementam este método. Esmaelirad *et al.* (2016) estudaram sobre a viabilidade de aplicar a água produzida no fraturamento hidráulico, concluindo que esta pode ser usada de forma complementar da água utilizada para o método de estimulação de poços. Entretanto, quando adicionada a fluidos constituídos de polímeros, deve-se ter uma atenção devido as interações iônicas.

3.2. Fluido de fraturamento hidráulico

O fluido de fraturamento hidráulico é um material utilizado para provocar as fraturas nas rochas, sendo sua qualidade uma das principais características do método de estimulação de poços. Dessa forma, para atender aos objetivos, os fluidos de fraturamento hidráulico devem ter propriedades como: ser compatível com a formação para prevenir a geração de possíveis danos à própria formação, ter a capacidade de transportar o agente de sustentação para permitir que a fratura permaneça aberta ao finalizar o bombeio, deve possuir facilidade de quebra ao final da operação para facilitar sua remoção, dentre outras características necessárias para o fluido de fraturamento exercer seu papel com excelência na técnica abordada (DAVOODI *et al.*, 2023).

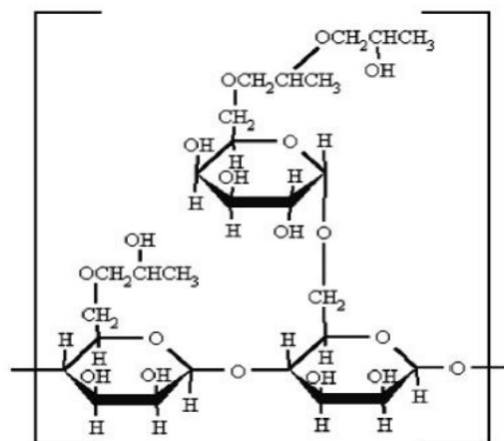
Existem vários tipos de fluidos de fraturamento hidráulico, dentre estes encontram-se fluidos à base óleo, base água e base tensoativo (SANTANNA, 2003). Das *et al.* (2018) elaboraram um gel de fraturamento hidráulico utilizando o polímero carboximetilhidroxipropilguar e um fluido a base de surfactante denominado oleato de sódio. Os resultados mostraram que a combinação melhorou as propriedades do gel, gerando uma maior estabilidade térmica e uma melhor viscosidade em relação ao gel que não continha o surfactante, tornando o mesmo como um fluido promissor, uma vez que o polímero interagiu com o surfactante de forma a melhorar as propriedades do fluido. Em Yi *et al.* (2023) avaliaram o impacto da interação entre um fluido de fraturamento hidráulico sintético e o querogênio na alteração de sua molhabilidade. Foram obtidos como resultados que esta interação, a depender do querogênio, promove uma alteração relevante na molhabilidade, esperando-se que essa alteração promova um papel positivo na produção de hidrocarbonetos.

3.3. Hidroxipropilguar (HPG)

A hidroxipropilguar (HPG) é um polímero derivado da goma guar obtido pela reação de propoxilação que possui um agrupamento denominado de hidroxipropil. Possui grupos hidroxila, conforme apresenta a Figura 2, dispondo potencial para formar ligações intermoleculares do tipo de hidrogênio. No que diz respeito à goma guar, em solução aquosa, a HPG demonstra maior estabilidade térmica e solubilidade. A viscosidade de meios que contenham esse polímero pode ser influenciada por diversos fatores como a temperatura e pH. Em virtude das suas propriedades, a HPG torna-se interessante para ser aplicada em diversos

setores, como a indústria do petróleo, podendo atuar na formulação de géis de fraturamento hidráulico (SILVA, 2015).

Figura 2 – Estrutura química da HPG.



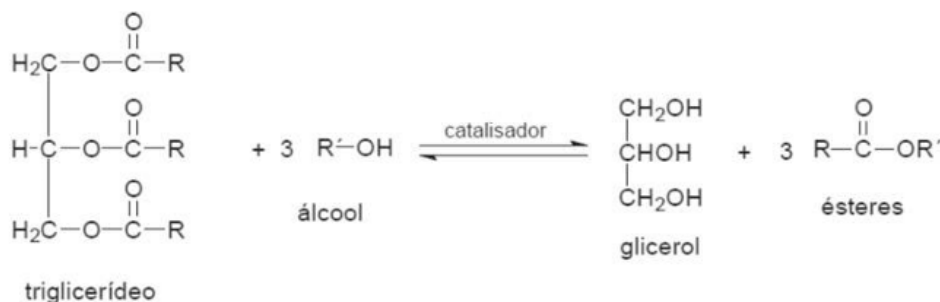
Fonte: Silva (2015).

Em virtude de seu pequeno teor de resíduos, trabalhos com fluidos utilizando hidroxipropilgumar (HPG) vem sendo desenvolvidos (SANTANNA, 2003). Aliu *et al.* (2016) mostraram que em elevadas temperaturas, um gel de fraturamento hidráulico constituído de sódio-carboximetilcelulose (Na - CMC) como agente gelificante trouxe boas características reológicas ao fluido.

3.4. Glicerina Bruta

A glicerina bruta é um coproduto do biodiesel, resultante da reação de transesterificação (Figura 3). Esse processo envolve a combinação de triacilgliceróis, que podem ser óleos ou gorduras vegetais ou animais, com um álcool de cadeia curta, como metanol ou etanol, utilizando um catalisador, que pode ser básico, ácido ou enzimático. Ela aparece como um líquido escuro e espesso, apresentando quantidades diversas de impurezas adquiridas ao longo do processo. Comercialmente, a glicerina apresenta três tipos conforme sua pureza: glicerina bruta, de grau técnico e refinada. A principal diferença entre glicerol e glicerina bruta é que o glicerol representa a forma pura do composto (propano-1,2,3-triol), enquanto a glicerina bruta é o glicerol contendo impurezas (MEDEIROS, 2018).

Figura 3 – Reação de transesterificação do biodiesel.



Fonte: Medeiros (2018).

Um problema atual da glicerina é que devido ao crescimento da produção de biodiesel, a oferta no mercado excede a demanda, resultando em uma queda significativa no seu preço. (MEDEIROS, 2018). De acordo com o anuário Estatístico Brasileiro Do Petróleo, Gás Natural E Biocombustíveis 2023, foram gerados 551,9 mil m³ de glicerina como subproduto da produção de biodiesel (B100). Entretanto, é fundamental tratar esse coproduto para que a glicerina alcance um grau de pureza apropriado para usos convencionais. Contudo, esses métodos, geralmente, são caros e complexos (WILBERT *et al.*, 2013). Dessa forma, devido a sua elevada quantidade, é preciso que haja a utilização de meios adequados para destinar esse subproduto para outros fins, destinando-a para novas finalidades (ATTARBACHI *et al.*, 2023).

Na literatura, vários trabalhos são desenvolvidos utilizando a glicerina bruta. No trabalho desenvolvido por Paulino (2022), ocorreu a elaboração de um gel de fraturamento utilizando uma glicerina bidestilada e usando como polímero a goma guar, alcançando como resultado uma elevação da turbidez quando a menor concentração de glicerina foi usada. Feitosa *et al.* (2023) aplicaram a glicerina bruta para hidratação de uma argamassa, obtendo como resultado que 7% de glicerina promoveu uma elevação da hidratação do cimento, no entanto esta mesma concentração diminuiu a resistência à compressão em distintas formulações de areia. No trabalho realizado por Wang H. e colaboradores (2024), foi utilizada a glicerina bruta obtida da produção do biodiesel para a síntese de monoglicerídeos em um sistema livre de solvente. Os resultados deste estudo mostraram que, apesar do baixo rendimento de monoglicerídeos obtido, os produtos apresentaram potencial para serem utilizados em indústrias de alimentos, dentre outras.

3.5. Economia circular

A economia circular consiste em um método utilizado para reaproveitar um resíduo, tornando-o produto, para outro processo produtivo. Esse método tem o objetivo de minimizar os danos ao meio ambiente, protegendo os ecossistemas, de forma a contribuir com o desenvolvimento sustentável (CARRARD *et al.*, 2024). Este modelo tem o intuito de equilibrar o crescimento econômico, como também preservar o meio ambiente pela reutilização de um determinado material (SAMPEDRO-BENEYTO *et al.*, 2024).

O conceito foi introduzido em 1996, na Alemanha, através da implementação da Lei de Economia Circular e Gestão de Resíduos, que estabeleceu os princípios dos 3R (Reduzir, Reutilizar e Reciclar) como fundamento teórico para a economia circular. Esta mostra-se promissora em indústrias de biotecnologia, energia, negócios, dentre outras áreas (WANG N. *et al.*, 2024).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais utilizados

Para a produção do gel de fraturamento hidráulico, foi utilizado glicerina bruta fornecida por uma empresa produtora de biodiesel, hidroxipropilguar (HPG), ácido bórico, hidróxido de sódio, cloreto de potássio, persulfato de amônio e bauxita, sendo esses obtidos comercialmente, e água destilada.

4.2. Obtenção do gel de fraturamento hidráulico

A obtenção dos géis de fraturamento ocorreu por meio da homogeneização da glicerina bruta, HPG, ácido bórico, hidróxido de sódio, cloreto de potássio e água destilada. Os reagentes foram adicionados em um agitador Hamilton Beach com um intervalo de 10 minutos entre um reagente e outro para garantir a completa homogeneização e evitar a formação de grumos.

4.3. Parâmetros avaliados

Foram elaborados dois planejamentos experimentais de 3^3 , totalizando 27 amostras de cada um, com intuito de observar o comportamento dos parâmetros que teriam como variáveis resposta a viscosidade aparente, turbidez e perda de massa. Para todos os planejamentos realizados, foi utilizado uma quantidade de 1bbl (350,5 mL) de gel.

4.3.1. Concentração de glicerina bruta, concentração de hidroxipropilguar e temperatura.

O primeiro planejamento experimental consistiu na variação de três parâmetros (concentração de glicerina, concentração de HPG e temperatura) em três níveis, conforme mostra a Tabela 1. Os demais reagentes permaneceram constantes de acordo com a Tabela 2.

Tabela 1 – Parâmetros avaliados para o primeiro planejamento.

Parâmetro	Mínimo (-1)	Intermediário (0)	Máximo (+1)
Razão glicerina bruta/água (lb/bbl)	10/90	20/80	30/70
Concentração de HPG (lb/bbl)	1	2	3
Temperatura (°C)	25	50	75

Fonte: Autoria própria (2024).

Tabela 2 – Concentração de reagentes para o primeiro planejamento.

Reagentes	Quantidade
Cloreto de potássio (lb/bbl)	10
Ácido bórico (lb/bbl)	1
Hidróxido de sódio 8M (mL)	1
Persulfato de amônio (%)	10

Fonte: Autoria própria (2024).

4.3.2. Concentração de glicerina bruta, concentração de persulfato de amônio e temperatura.

Para o segundo planejamento, objetivou-se avaliar a influência da concentração do persulfato de amônio mantendo constante a concentração do polímero. Desse modo, variou a concentração da glicerina bruta, concentração do persulfato de amônio e temperatura, de acordo com a Tabela 3. Os outros reagentes permaneceram constantes, conforme mostra a Tabela 4.

Tabela 3 – Parâmetros avaliados para o segundo planejamento.

Parâmetro	Mínimo (-1)	Intermediário (0)	Máximo (+1)
Razão glicerina bruta/água (lb/bbl)	10/90	20/80	30/70
Concentração de persulfato de amônio (%)	10	20	30
Temperatura (°C)	25	50	75

Fonte: Autoria própria (2024).

Tabela 4 – Concentração de reagentes para o segundo planejamento.

Reagentes	Quantidade
Cloreto de potássio (lb/bbl)	10
Ácido bórico (lb/bbl)	1
Hidróxido de sódio 8M (mL)	1
HPG (lb/bbl)	3

Fonte: Autoria própria (2024).

4.4. Variáveis de resposta

4.4.1. Viscosidade aparente

Após o preparo dos géis, os mesmos foram submetidos as análises para avaliar seu comportamento. Com isso, foi realizada a viscosidade aparente, sendo esta medida em 600 rpm, através de um viscosímetro FANN, modelo 35 A, combinação de R1-B1 e mola de torção F1.

4.4.2. Turbidez

Para avaliar a presença de partículas na solução foi realizado o teste de turbidez através de um turbidímetro, marca policontrol.

4.4.3. Perda de massa

Para avaliar a perda de massa, foi adicionado 1mL de persulfato de amônio (quebrador) em um becker que continha uma amostra de, aproximadamente, 170mL de gel. Em seguida, houve a pesagem e depois a solução foi inserida numa estufa com temperatura de 25°C, 50°C e 75°C durante 1h30min. Posteriormente, a amostra foi pesada novamente e foi utilizada a Equação 1 para calcular a perda de massa. A viscosidade aparente e a turbidez também foram medidas após a amostra ser submetida na estufa.

$$PM = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{m_{inicial}} \cdot 100\% \quad \text{Equação (1)}$$

Onde:

PM : Perda de massa (%)

$m_{inicial}$: Massa inicial da amostra antes da estufa (g)

m_{final} : Massa final da amostra depois da estufa (g)

4.5. Avaliação dos resultados

Para obtenção dos resultados e interpretação dos mesmos, foi utilizado o *Statistica Software* versão 8.0, sendo possível obter os efeitos, diagrama de Pareto e as superfícies respostas.

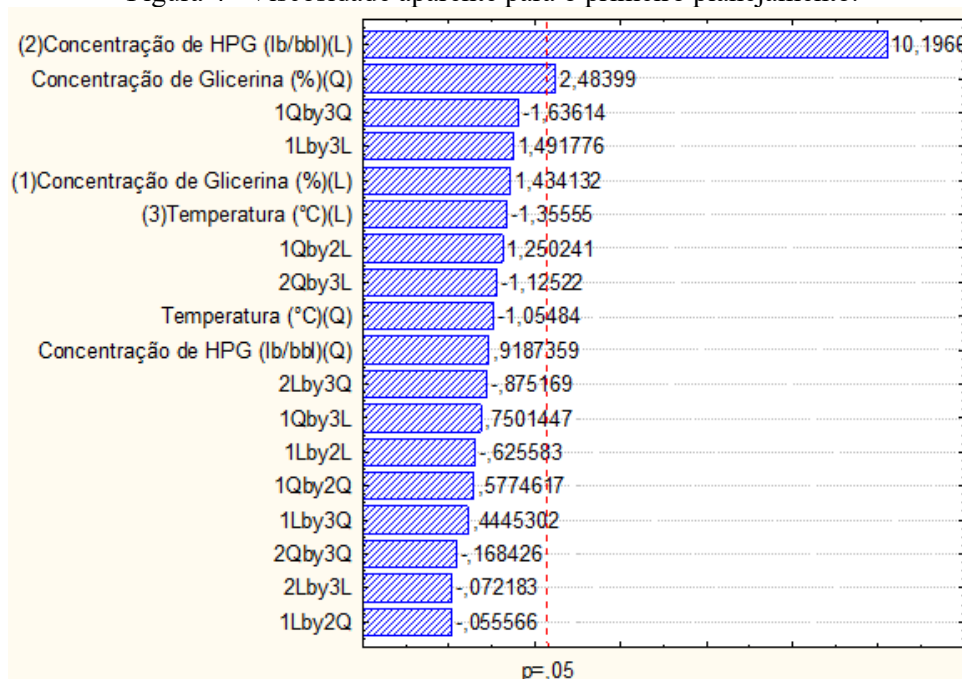
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Concentração de glicerina bruta, concentração de hidroxipropilgumar e temperatura

5.1.1. Viscosidade aparente

A Figura 4 mostra o diagrama de Pareto para se observar a viscosidade aparente.

Figura 4 –Viscosidade aparente para o primeiro planejamento.

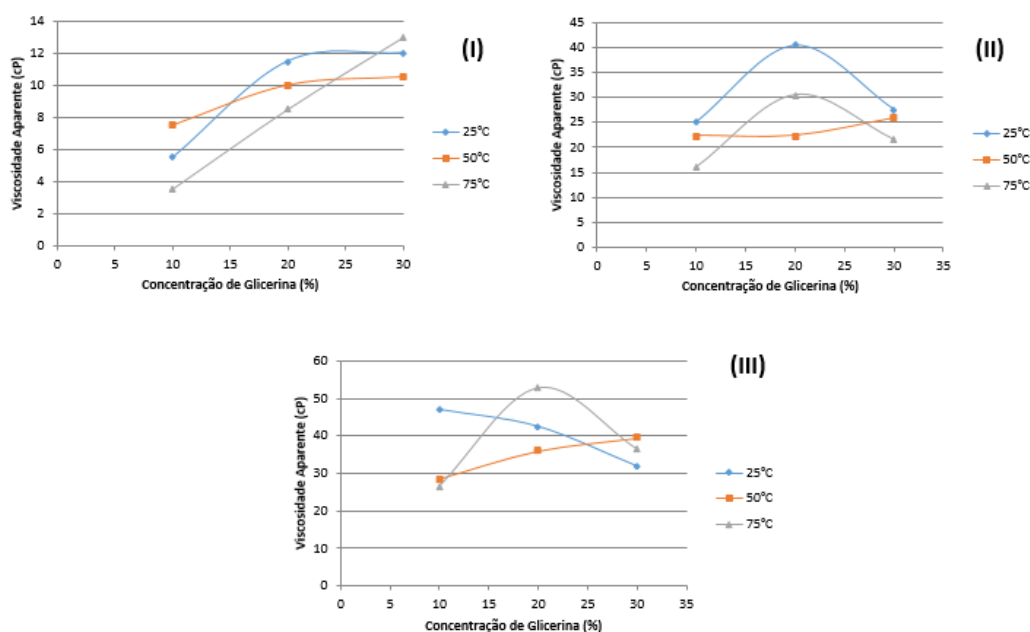


Fonte: Autoria própria (2024).

De acordo com a Figura 4, observou-se que os principais efeitos independentes estatisticamente relevantes foram a concentração de HPG e a concentração da glicerina bruta. Em ambos, o efeito foi significativo e positivo. Dessa forma, espera-se que haja um incremento na viscosidade aparente quando a maior concentração de polímero for utilizada (3 lb/bbl). Esse efeito pode ser atribuído ao fato de que o uso dessa concentração aumentou o grau de entrelaçamento das cadeias poliméricas, resultando em uma maior estabilidade do gel linear. (PAULINO, 2022). O outro efeito observado foi a concentração de glicerina. Logo, para a maior concentração de glicerina utilizada (30%) espera-se que haja um aumento na viscosidade aparente dos géis lineares. Isso pode ter acontecido em função das características da glicerina, que contribuíram para que a viscosidade aparente aumentasse consequentemente.

O Gráfico 1 mostra os resultados de viscosidade aparente versus a concentração de glicerina para os três níveis de concentração de HPG utilizados: 1 lb/bbl (I), 2 lb/bbl (II) e 3 lb/bbl (III).

Gráfico 1 – Viscosidade aparente versus concentração de glicerina: 1 lb/bbl (I), 2 lb/bbl (II) e 3 lb/bbl (III).



Fonte: Autoria própria (2024).

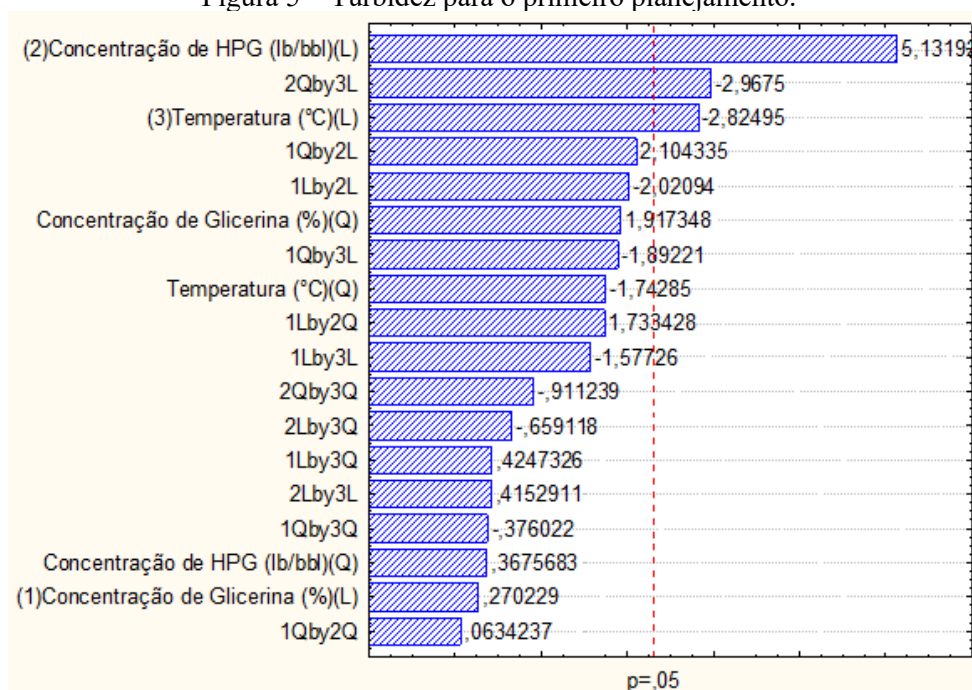
De acordo com os dados apresentados no Gráfico 1, fica evidenciado que a temperatura exerce um parâmetro importante na redução da viscosidade aparente dos sistemas, onde foi observado uma queda nos valores de viscosidade à medida em que se houve o aumento da temperatura. Isso pode ser entendido pela desestruturação da rede do microgel causada pela diminuição da concentração de íons borato, ocorrendo uma queda na viscosidade. (SILVA, 2015). Outro ponto importante, refere-se ao fato que em sistemas com 1 lb/bbl de HPG, conforme pode ser visualizado no Gráfico 1 (I), houve uma tendência no aumento da viscosidade aparente dos sistemas. Por outro lado, nas concentrações de 2 e 3 lb/bbl de HPG (II e III), foi observado um efeito contrário, onde o aumento da concentração de glicerina proporcionou uma queda nos valores de viscosidade aparente (cp). Esse efeito pode ser explicado pela zona de transição sol-gel. Nessa faixa de concentração de HPG e em função da temperatura do sistema, os pontos de fragilidade do gel podem ser facilmente afetados pelo agente quebrador. Dessa forma, o comportamento viscoelástico do gel torna-se influenciado

pela presença da glicerina, que, por ser um fluido newtoniano, tende a reduzir os valores reológicos (PAULINO, 2022).

5.1.2. Turbidez

Com o intuito de comprovar a quebra do polímero HPG no meio, foram realizados testes de turbidez, onde foi possível avaliar quantitativamente o percentual de polímero no meio. A Figura 5 mostra o diagrama de Pareto para se observar a sensibilidade da turbidez em relação aos intervalos dos parâmetros avaliados.

Figura 5 – Turbidez para o primeiro planejamento.

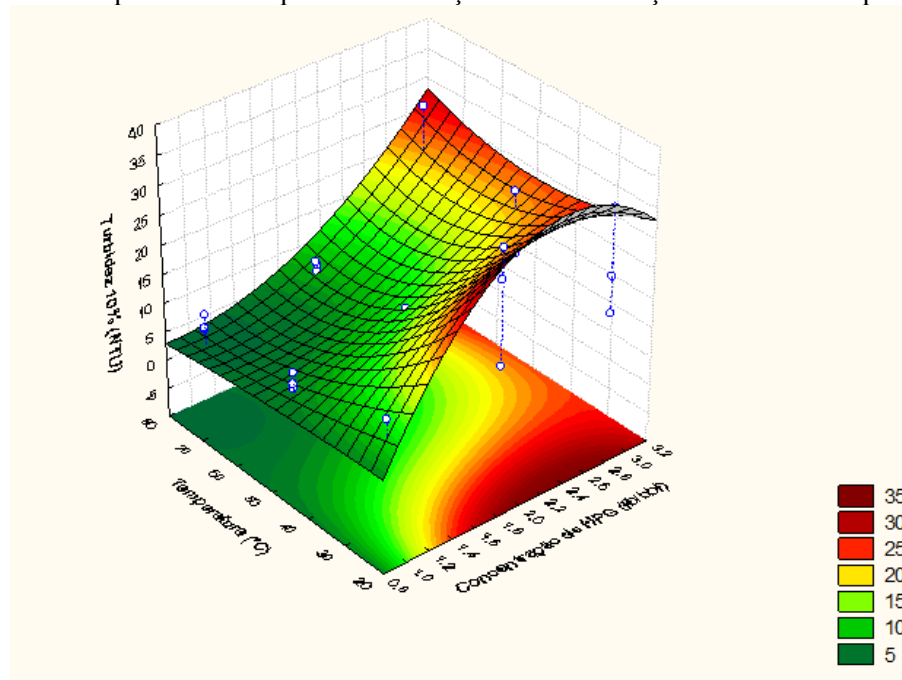


Fonte: Autoria própria (2024).

Com isso, observou-se que os principais efeitos independentes estatisticamente mais relevante foram a concentração de HPG, com sinal positivo. Com isso, espera-se um aumento na turbidez com as maiores concentrações de polímero. Isso ocorreu devido a maior quantidade de frações de polímero no meio, o que corrobora com os resultados de viscosidade aparente apresentados anteriormente. Além disso, a temperatura também apresentou significância, mas com sinal negativo. Logo, percebe-se um aumento na turbidez quando a menor temperatura (25°C) é utilizada. Por outro lado, quando a maior temperatura é utilizada (75°C), espera-se que haja uma diminuição da turbidez e para a temperatura intermediária (50°C), pressupõe-se que a turbidez atinja valores que fiquem entre as temperaturas das extremidades.

Em virtude da influência da interação entre a concentração de HPG e a temperatura observada na Figura 5, é apresentada a Figura 6, que exibe a Superfície de resposta obtida referente a turbidez dos géis. A região vermelha das Superfícies de Resposta mostra a região de maior turbidez obtida no intervalo dos parâmetros estudados.

Figura 6 – Superfície de resposta da interação da concentração de HPG e temperatura.

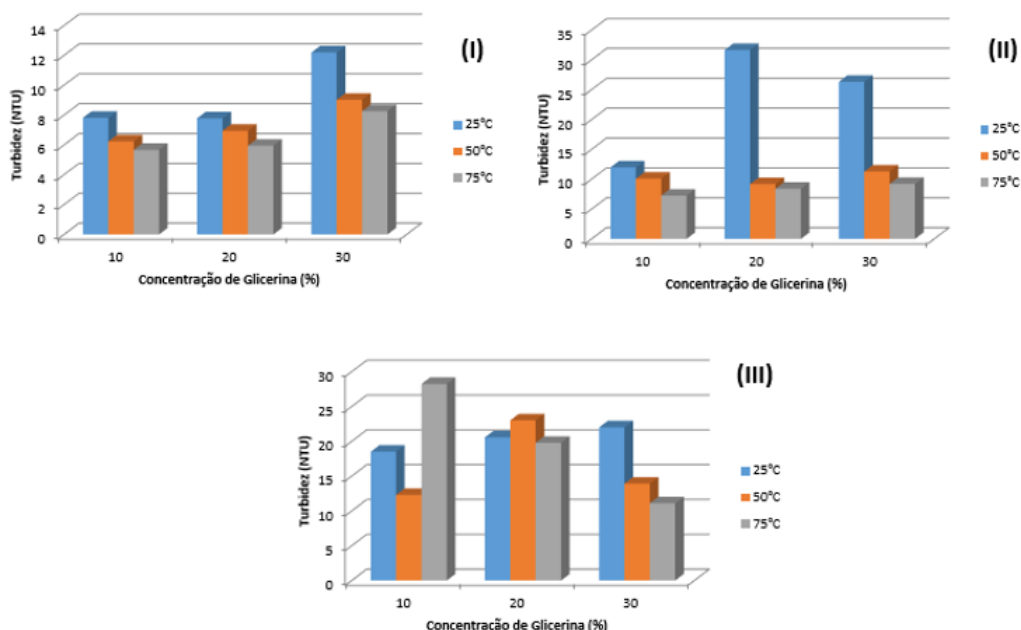


Fonte: Autoria própria (2024).

De acordo com a Figura 6, percebe-se que os maiores valores de turbidez foram obtidos para a maior concentração de HPG (3lb/bbl) e para o menor valor de Temperatura estudado (25°C). Esse efeito pode ser justificado em virtude de a menor temperatura conter uma maior quantidade de frações de polímero, contribuindo assim para um maior valor para a turbidez.

O Gráfico 2 mostra os resultados de turbidez versus a concentração de glicerina para os três níveis de concentração de HPG utilizados: 1 lb/bbl (I), 2 lb/bbl (II) e 3 lb/bbl (III).

Gráfico 2 – Turbidez versus a concentração de glicerina para os três níveis de concentração de HPG utilizados: 1 lb/bbl (I), 2 lb/bbl (II) e 3 lb/bbl (III).



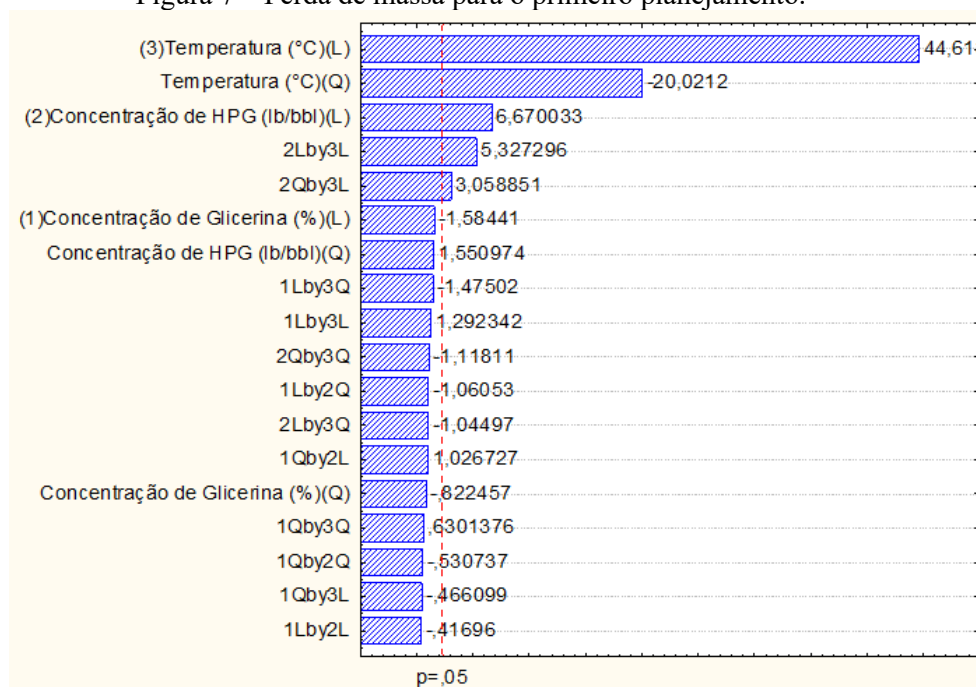
Fonte: Autoria própria (2024).

De acordo com o Gráfico 2 percebe-se um aumento nos valores de NTU à medida que ocorre um aumento da concentração de glicerina em todas as faixas de temperatura estudadas. Esse comportamento pode ser entendido pela ação do ânion persulfato ($S_2O_8^{2-}$) na estrutura do polímero. Com isso, a presença da glicerina, ao interagir por ligações de hidrogênio com as moléculas do polímero, pode reduzir os locais suscetíveis à quebra. Como resultado, um menor número de quebras nos sítios do HPG contribui para índices de turbidez mais baixos. (PAULINO, 2022).

5.1.3. Perda de massa

A Figura 7 mostra os resultados mostra o diagrama de Pareto para se observar a sensibilidade da perda de massa em relação aos intervalos dos parâmetros avaliados.

Figura 7 – Perda de massa para o primeiro planejamento.

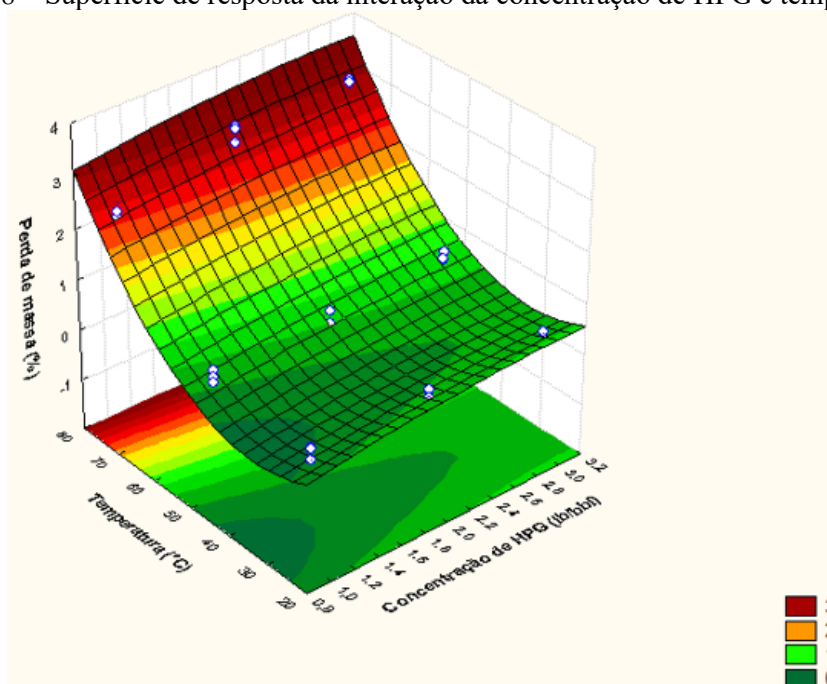


Fonte: Autoria própria (2024).

De acordo com a Figura 7, foi observado que o principal efeito independente estatisticamente mais relevante foi a concentração de HPG, com sinal positivo. Dessa forma, espera-se um aumento na perda de massa quando a maior concentração de polímero for utilizada.

Devido a interação da concentração do polímero com a temperatura observada na figura anterior, foi obtida a superfície resposta conforme mostra a Figura 8.

Figura 8 – Superfície de resposta da interação da concentração de HPG e temperatura.



Fonte: Autoria própria (2024).

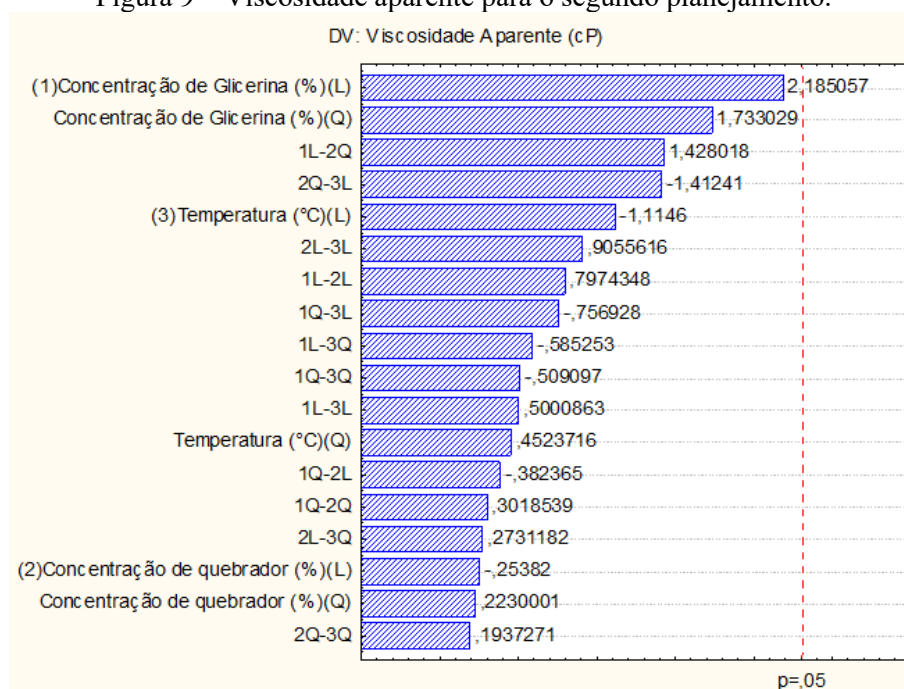
Por meio dela, observou-se que a maior perda de massa acontece quando a maior temperatura é utilizada para as maiores concentrações de polímero que foram avaliadas.

5.2. Concentração de glicerina bruta, concentração de persulfato de amônio e temperatura.

5.2.1. Viscosidade aparente

A Figura 9 mostra o diagrama de Pareto para se observar a viscosidade aparente quando a concentração de persulfato de amônio foi variada. Notou-se que a nenhum parâmetro obteve significância, uma vez que os valores obtidos não ultrapassaram a linha de significância, observando que a concentração da glicerina não influenciou significativamente a viscosidade no intervalo de estudo para as variáveis avaliadas.

Figura 9 – Viscosidade aparente para o segundo planejamento.

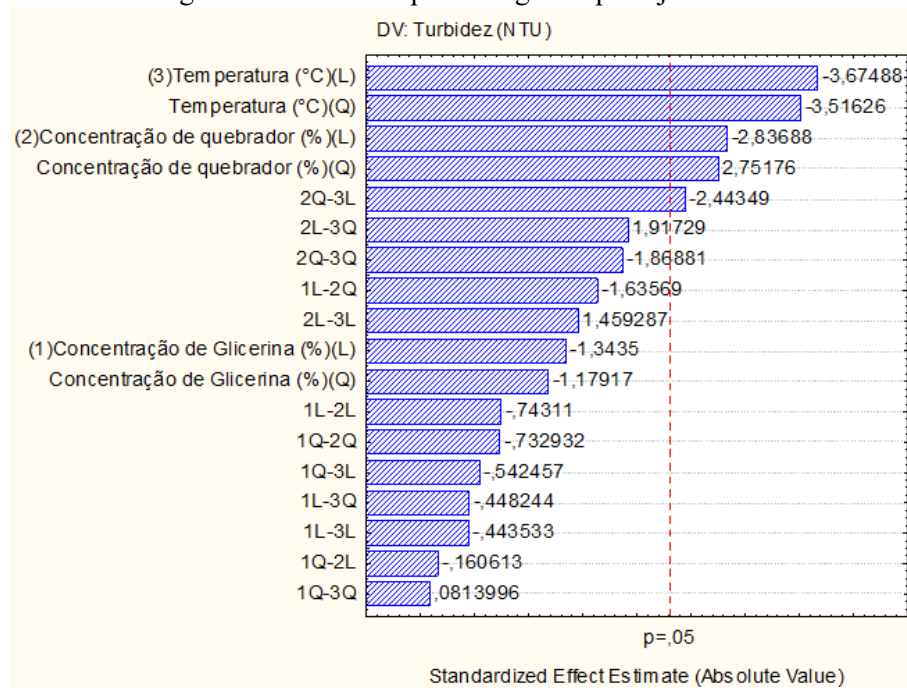


Fonte: Autoria própria (2024).

5.2.2. Turbidez

A Figura 10 mostra o diagrama de Pareto para se observar a turbidez. Observou-se que a temperatura apresentou um efeito significativo negativo. Com isso, espera-se que a turbidez seja menor para a maior temperatura avaliada (75°C). Isso pode ser justificado pela presença do persulfato de amônio, que, em combinação com a alta temperatura de 75°C, degrada uma quantidade significativa das estruturas reticuladas do polímero (PAULINO, 2022).

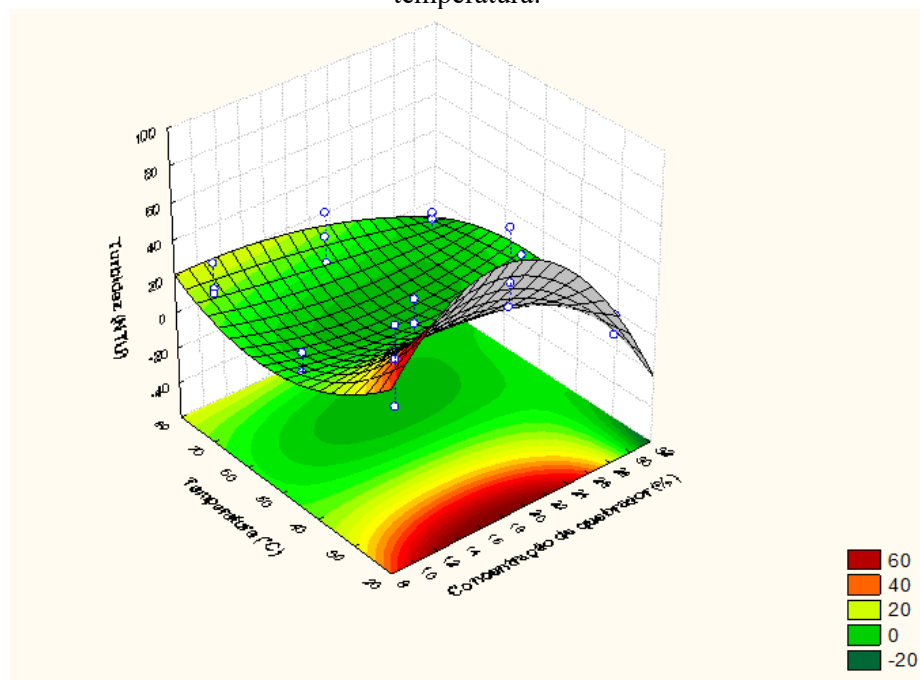
Figura 10 – Turbidez para o segundo planejamento.



Fonte: Autoria própria (2024).

Em virtude da influência da interação entre a concentração de persulfato e da temperatura observada no diagrama de Pareto para a turbidez, foi plotada uma Superfície de resposta, conforme mostra a Figura 11.

Figura 11 – Superfície de resposta da interação da concentração de persulfato de amônio e temperatura.



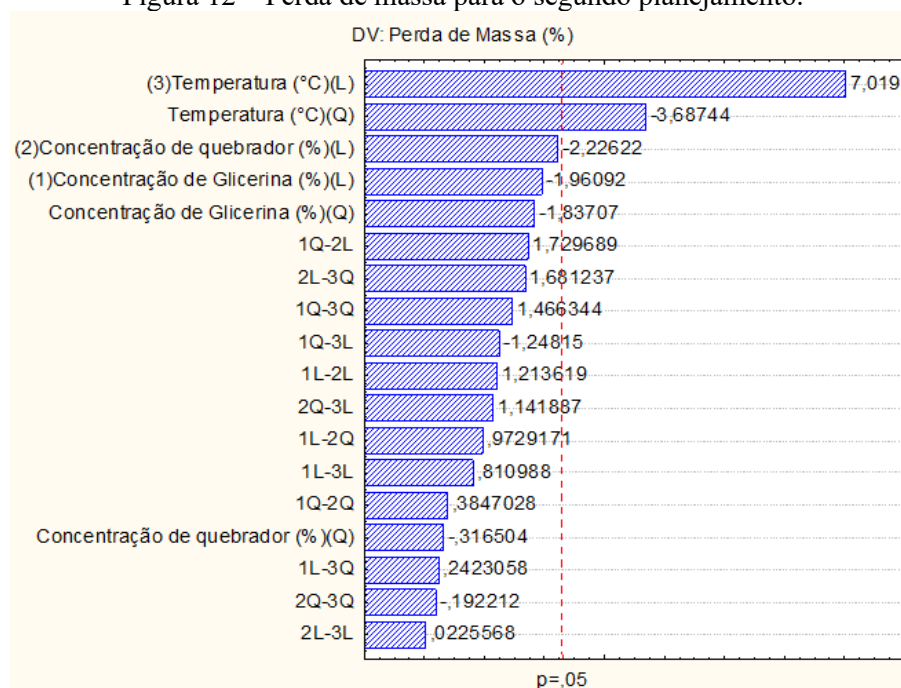
Fonte: Autoria própria (2024).

Foi possível observar que os menores valores de turbidez são obtidos quando as maiores concentrações do quebrador e os maiores valores para temperatura são utilizados, contribuindo com as características essenciais para atuar no fraturamento hidráulico.

5.2.3. Perda de massa

A Figura 12 mostra o diagrama de Pareto para se observar a perda de massa. Notou-se que a temperatura apresentou um valor significativo e positivo. Dessa forma, espera-se que haja uma maior perda de massa para a maior temperatura (75°C). Entretanto, a temperatura também apresentou influência significativa de forma negativa, representando que a maior perda de massa também aconteceu quando a menor temperatura foi utilizada. Este último efeito pode ser justificado devido a existência de algumas interferências externas que influenciaram o resultado, como a balança não estar calibrada corretamente no momento da pesagem, uma vez que se espera que a maior perda de massa ocorra quando a maior temperatura for utilizada.

Figura 12 – Perda de massa para o segundo planejamento.



Fonte: Autoria própria (2024).

6. CONCLUSÕES

Por meio da avaliação dos resultados apresentados, concluiu-se que:

- O aumento da concentração da glicerina bruta promoveu um aumento na viscosidade aparente para sistemas com 1lb/bbl de HPG. Em concentrações acima desta, a viscosidade reduziu em virtude da zona de transição sol-gel.
- Para a turbidez, observou-se que a concentração de glicerina foi responsável pelos menores valores de NTU devido à presença dela ter reduzido os sítios em potencial para quebra.
- O aumento da concentração de polímero provocou um aumento na turbidez e na perda de massa.
- O aumento da temperatura exerceu um parâmetro importante na redução da viscosidade aparente dos géis e na turbidez.
- A glicerina bruta não apresentou significância na viscosidade aparente, turbidez e perda de massa quando se alterou a concentração do quebrador para os intervalos de estudos avaliados.
- A glicerina bruta apresentou potencial para atuar no gel de fraturamento hidráulico uma vez que a mesma contribuiu para a formação de géis estáveis.

7. REFERÊNCIAS

- ALIU, A. O. et al. Hydraulic fracture fluid for gas reservoirs in petroleum engineering applications using sodium carboxy methyl cellulose as gelling agent. **Journal of Natural Gas Science and Engineering**, v. 32, p. 491-500, 2016.
- AL-HAJRI, S. et al. Perspective Review of Polymers as Additives in Water-Based Fracturing Fluids, **ACS Omega**, v. 7, p. 7431-7443, 2022.
- ANUÁRIO ESTATÍSTICO BRASILEIRO DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS: 2023 / Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. - Rio de Janeiro: ANP, 2006. Disponível em: <https://www.gov.br/anp> e <https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/publicacoes/anuario-estatistico>. Acesso em: 06 de outubro de 2024.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 6023: Informação e documentação: referências. elaboração. Rio de Janeiro: ABNT, 2018.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 6027: Informação e documentação: sumário. apresentação. Rio de Janeiro: ABNT, 2012.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 10520: Informação e documentação: citações em documentos. apresentação. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. ABNT NBR 14724: Informação e documentação: trabalhos acadêmicos. apresentação. Rio de Janeiro: ABNT, 2011.
- ATTARBACHI, T.; KINGSLEY, M. D.; SPALLINA, V. New trends on crude glycerol purification: A review. **Fuel**, v. 340, 2023.
- CARRARD, N. et al. 8Rs for circular water and sanitation systems: Leveraging circular economy thinking for safe, resilient and inclusive services. **Environmental Development**, v. 52, 2024.
- CHAUHAN, G. et al. Rheological and breaking characteristics of Zr-crosslinked gum karaya gels for high-temperature hydraulic fracturing application. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.172, p. 327-339, 2019.
- DAS, A. et al. Rheological and breaking studies of a novel single-phase surfactant-polymeric gel system for hydraulic fracturing application. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 167, p. 559-567, 2018.
- DAVOODI, S. et al. A comprehensive review of beneficial applications of viscoelastic surfactants in wellbore hydraulic fracturing fluid. **Fuel**, v. 338, 2023.
- ESMAEILIRAD, N. et al. Influence of inorganic ions in recycled produced water on gel-based hydraulic fracturing fluid viscosity. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v.139, p. 104-111, 2016.
- FEITOSA, F. L. et al. Crude Glycerin, a By-product of Biodiesel, as Admixture for Concrete Pieces. **Iranian Journal of Science and Technology, Transactions of Civil Engineering**, v. 47, p. 863-872, 2023.

JITJAMNONG, J. et al. Techno-economic analysis of glycerol carbonate production by glycerolysis of crude glycerol and urea with multi-functional reactive distillation. **Case Studies in Chemical and Environmental Engineering**, n. 8, 2023.

KAR, S. et al. Phase field method to model hydraulic fracturing in saturated porous reservoir with natural fractures. **Engineering Fracture Mechanics**, v. 286, 2023.

MEDEIROS, J. F. **Estudo da purificação da glicerina bruta proveniente da produção de biodiesel**. 2018. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Estadual de Maringá, Paraná, 2018. Disponível em: http://repositorio.uem.br:8080/jspui/bitstream/1/7144/1/Janaina%20Fernandes%20Medeiros_2018.pdf. Acesso em: 17 ago. 2024.

MONTGOMERY, Carl. Fracturing Fluid Components. *In*: MONTGOMERY, Carl. **Effective and Sustainable Hydraulic Fracturing**. Tulsa, Oklahoma: InTech, 2013. p. 25-45.

NSENGIYUMVA, E. M.; HEITZ, M. P.; ALEXANDRIDIS, P. Carboxymethyl hydroxypropyl guar gum physicochemical properties in dilute aqueous media. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 262, 2024.

PAULINO, P. D. **Desenvolvimento de gel polimérico à base de glicerina para fraturamento hidráulico**. 2022. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Engenharia Química) – Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, 2022. Disponível em: <https://repositorio.ufersa.edu.br/server/api/core/bitstreams/50d9e3ad-2f6d-4f3f-a62b-9fe5546262d8/content>. Acesso em: 13 ago. 2024.

SANTANNA, V. C. **Obtenção e estudo das propriedades de um novo fluido de fraturamento hidráulico biocompatível**. 2003. Tese (Doutorado em Engenharia Química) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2003. Disponível em: http://nupeg.ufrn.br/documentos_finais/teses_de_doutorado/teses/vanessa.pdf. Acesso em: 30 set. 2024.

SABA, J. G. S. **Análise do problema de fraturamento hidráulico utilizando o método numérico dos elementos finitos estendido**. 2017. Dissertação de Mestrado, Publicação G.DM-283/2017, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 108p. Disponível em: http://icts.unb.br/jspui/bitstream/10482/23592/1/2017_JordanaGarridoSilvaSaba.pdf. Acesso em: 30 set. 2024.

SAMPEDRO-BENEYTO, V. et al. Influence of social factors and environmental behaviour in the knowledge and opinion about circular economy. **Futures**, v. 164, 2024.

SILVA, R. A. **Influência de microgéis de hidroxipropilguar nas propriedades reológicas e de filtração de fluidos de perfuração aquosos**. 2015. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015. Disponível em: https://repositorio.ufrn.br/bitstream/123456789/22256/1/RafaelAraujoDaSilva_DISSERT.pdf. Acesso em: 17 ago. 2024.

WANG, H. et al. Lipase-catalyzed solvent-free synthesis of monoglycerides from biodiesel-derived crude glycerol: Optimized using response surface methodology. **Heliyon**, v.10, 2024.

WANG, N. et al. Synergies between the circular economy and carbon emission reduction. **Science of the Total Environment**, v. 951, 2024.

WILBERT, C. A. et al. Crude glycerin as an alternative energy feedstuff for dairy cows. **Animal Feed Science and Technology**, v. 183, p. 116-123, 2013.

YI, X. et al. Analyzing the impact of the interaction between hydraulic fracturing fluid and Kerogen on its wettability alteration. **Applied Geochemistry**, v. 158, 2023.

ZHANG, C. et al. Quantitative characterization of the crosslinking degree of hydroxypropyl guar gum fracturing fluid by low-field NMR. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 277, 2024.