

Monografia de Graduação

Desenvolvimento de fluidos de perfuração a base de óleos vegetais

Carolina Teixeira da Silva

Natal, janeiro de 2003

Agradecimentos

Quero agradecer a Deus por ter possibilitado a realização deste curso, bem como todo o caminho para chegar ao mesmo, caminho este trilhado desde criança com muita dedicação e vontade de vencer.

Agradeço aos meus pais por todo amor, carinho e compreensão tão necessários durante toda minha vida, aos meus irmãos o carinho e afeto. A meu amado “Dan” por ter compreendido e aceitado meus erros e virtudes com amor e carinho, além de ter concedido sua ajuda em momentos tão necessários e importantes na minha vida.

Agradeço aos meus amigos e colegas da universidade por terem me ajudado a aprender e crescer na vida.

Agradeço a professora Tereza Neuma por ter acolhido-me no LTT e pelo seu apoio quando as dúvidas surgiram.

Agradeço aos amigos e colegas do LTT – Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, pelo apoio e ajuda durante minha permanência no laboratório, principalmente a Miguel pelo conhecimento cedido, a Marcílio, Leandro, Luciana, Rossana e Érica pelo apoio prático para realização deste. A Kaline e Claudia pelas nossas conversas e desabafos.

Agradeço ao Coordenador e a todos do Programa PRH/14 da ANP, pelo apoio e dedicação.

Agradeço a todos os professores que transmitiram seus conhecimentos e aprendizados com profissionalismo e segurança.

Resumo

O presente trabalho foi desenvolvido na Universidade Federal do Rio Grande do Norte, no Departamento de Engenharia Química e Química, no Laboratório de Tecnologia de Tensoativos, o trabalho faz parte do Programa de Recursos Humanos da ANP (PRH-14), o qual foi realizado no período de Março de 2000 até Fevereiro de 2002.

Através de estudos iniciados na década de 90, constatou-se que ésteres graxos possuem propriedades semelhantes aos óleos minerais quando utilizados em fluidos de perfuração, porém os ésteres são de baixa toxicidade, e menos agressivo ao meio ambiente. Estes passaram a ser utilizados freqüentemente em fluidos de perfuração a base óleo. Os fluidos de perfuração devem ser especificados de forma a garantir uma perfuração rápida e segura. A composição deste tipo de fluido de perfuração pode ser uma mistura de argilas, aditivos químicos, água, óleo, dentre outros.

As propriedades físicas são mais genéricas e são medidas em qualquer tipo de fluido, onde as mais importantes e freqüentemente medidas nas sondas são a densidade, os parâmetros reológicos, as forças géis (inicial e final), os parâmetros de filtração e o teor de sólidos.

Neste trabalho estudou-se um fluido de perfuração a base éster, obtido a partir de matérias-primas regionais, e variou-se a sua composição para verificar os parâmetros que influenciavam nas suas propriedades reológicas. Inicialmente verificou-se a influência da concentração de emulsificante, que são compostos capazes de estabilizar emulsões A/O ou O/A, as concentrações de emulsificante utilizadas foram 6, 8, 10 e 12 lb/bbl; a argila organofílica, que é doadora de viscosidade, responsável pela sustentação dos sólidos (formação e da baritina) requerida no fluido de perfuração, durante a perfuração, foi variada de 1 a 4 lb/bb, a diferentes razões óleo/água (55/45, 60/40, 65/35, 70/30 e 75/25), mantendo-se constante os demais componentes do fluido; e da concentração do sal, que é parâmetro indicador de estabilidade e da atividade em fluido a base éster, onde variou-se a concentração em 10.000, 20.000 e 50.000 ppm de sal, com a concentração do emulsificante em 8 lb/bbl e 2 lb/bbl da argila organofílica, em diversas razões óleo/água (55/45, 60/40, 65/35 e 70/30).

Com os fluidos assim produzidos foram estudadas algumas propriedades reológicas tais como: gel inicial, viscosidade plástica, limite de escoamento e viscosidade aparente. A partir das

medidas reológicas obtidas, pode-se verificar a existência de dois sistemas, fluido e floculado. Observou-se que esses resultados foram influenciados diretamente pela razão óleo/água, a concentração do emulsificante, a concentração da argila organofílica e da concentração do sal em cada fluido.

Abstract

This work was developed in Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Chemical and Chemical Engineering Department – Surfactant Technology Laboratory and was supported by Human Resources Program of ANP (PRH-14), being accomplished from March 2000 to February 2002.

From studies in the 90's was verified that fatty esters, when used in drilling fluids, presents similar properties of mineral oils, however esters are environmentally safe and presents low toxicity, being frequently used in oil-based drilling fluids.

Drilling fluids should be specified in a way to assure a safe and fast drilling operation. It is normally composed by mud, chemical additive, water, and oil. The more important physical properties measured in drilling rigs are density, rheological parameters, gel strength (initial and final), filtration parameters and solids content.

In this research an ester-based drilling fluid was developed using an ester obtained from regional raw materials. The composition of the fluid was varied with the purpose to verify the parameters that influenced in its rheological properties.

The emulsifier concentration, which is a compound with ability to stabilize water-in-oil and oil-in-water emulsions, was varied from 8 to 12 lb/bbl with the purpose to study its influence.

The organophilic clay, which is viscosity donor, necessary to give the solid suspension (formation and barite) required in drilling fluids during drilling operations, was varied from 1 to 4 lb/bbl, at different oil/water ratios (55/45, 60/40, 65/35, 70/30 and 75/25), keeping constant the concentration of the others compounds of the drilling fluid.

The salt concentration (NaCl) is a activity indicative parameter in ester-based fluids. In this research the salt concentration was varied in 10.000, 20.000 and 50.000 ppm at constant emulsifier concentration (8 lb/bbl) and organophilic clay (2 lb/bbl) concentrations using 55/45, 60/40, 65/35 and 70/30 oil/water ratios.

Some rheological of the produced fluids were studied such as: initial gel, plastic viscosity, yield point and apparent viscosity. Through the obtained rheological measurements, the existence of two systems could be verified: fluid and flocculated. It could be noticed that the systems were

influenced, in a direct way, by oil/water ratio and emulsifier, organophilic clay and NaCl concentrations.

Índice

1 - Introdução geral.....	2
1.1– Objetivos	3
1.2 – Justificativa e relevância do trabalho	4
2 – Aspectos teóricos.....	6
2.1 - Propriedades dos fluidos de perfuração	6
a) Densidade	6
b) Parâmetros reológicos	7
c) Forças géis	7
d) Parâmetros de filtração	7
e) Teor de sólidos.....	7
f) Concentração hidrogeniônica - pH.....	8
g) Alcalinidades	8
h) Teor de cloretos ou salinidade.....	8
i) Teor de bentonita ou de sólidos ativos	9
2.2 – Classificação dos fluidos de perfuração.....	9
a) Fluidos à base de água	9
b) Fluidos à base de ar	10
c) Fluidos à base de óleo.....	10
2.3 – Composição do fluido estudado	11
2.4 - Propriedades reológicas estudadas.....	12
3 – Metodologia experimental.....	16
3.1 – Éster.....	16
3.1.1 – Materiais	16
3.1.2 - Reagentes	16
3.1.2 - Procedimento	17
3.2 – Fluido de perfuração.....	17
3.2.1 - Materiais.....	17
3.2.2 – Reagentes.....	17
3.2.3 - Procedimento	17
4 – Resultados e discussões	20
5 - Bibliografia	40
ANEXO 1 - Histórico Escolar	41
ANEXO 2 - Estágio curricular	43

Índice de Figuras

Figura 01: Estudo da concentração do emulsificante, com 1lb/bbl da argila organofílica.....	20
Figura 02: Estudo da concentração do emulsificante, com 1 lb/bbl da argila organofílica.....	20
Figura 03: Estudo da concentração do emulsificante, com 1 lb/bbl da argila organofílica.....	21
Figura 04: Estudo da concentração do emulsificante, com 3 lb/bbl da argila organofílica.....	21
Figura 05: Estudo da concentração do emulsificante, com 3 lb/bbl da argila organofílica.....	22
Figura 06: Estudo da concentração do sal na razão éster/água (55/45).....	22
Figura 07: Estudo da concentração do sal na razão éster/água (60/40).....	23
Figura 08: Estudo da concentração do sal na razão éster/água (65/35).....	23
Figura 09: Estudo da concentração do sal na razão éster/água (70/30).....	24
Figura 10: Estudo da concentração da argila, com 6 lb/bbl de emulsificante	24
Figura 11: Estudo da concentração da argila, com 8 lb/bbl de emulsificante.	25
Figura 12: Estudo da concentração da argila, com 10 lb/bbl de emulsificante.	25
Figura 13: Estudo da concentração da argila, com 12 lb/bbl de emulsificante.	25
Figura 14: Estudo da concentração da argila, com 6 lb/bbl de emulsificante.	26
Figura 15: Estudo da concentração da argila, com 8 lb/bbl de emulsificante.	26
Figura 16: Estudo da concentração da argila, com 10 lb/bbl de emulsificante	27
Figura 17: Estudo da concentração da argila, com 12 lb/bbl de emulsificante	27
Figura 18: Estudo da concentração da argila, com 6 lb/bbl de emulsificante.	28
Figura 19: Estudo da concentração da argila, com 8 lb/bbl de emulsificante	28
Figura 20: Estudo da concentração da argila, com 10 lb/bbl de emulsificante	29
Figura 21: Estudo da concentração da argila, com 12 lb/bbl de emulsificante.	29
Figura 22: Estudo da concentração da argila, com 6 lb/bbl de emulsificante.	29
Figura 23: Estudo da concentração da argila, com 8 lb/bbl de emulsificante.	30
Figura 24: Estudo da concentração da argila, com 10 lb/bbl de emulsificante.	30
Figura 25: Estudo da concentração da argila, com 12 lb/bbl de emulsificante.	31
Figura 26: Relação éster/óleo 5/95, na razão óleo-água 55/45, com 1lb/bbl da argila organofílica.	31
Figura 27: Relação éster/óleo 5/95, na razão óleo-água 55/45, com 2 lb/bbl da argila organofílica.	32
Figura 28: Relação éster/óleo 5/95, na razão óleo-água 55/45, com 3 lb/bbl da argila organofílica.	32
Figura 29: Relação éster/óleo 25/75, na razão óleo-água 55/45, com 1 lb/bbl da argila organofílica.....	33
Figura 30: Relação éster/óleo 75/25, na razão óleo-água 55/45, com 2 lb/bbl de argila organofílica.....	33
Figura 31: Relação éster/óleo 25/75, na razão óleo-água 55/45, com 3 lb/bbl de argila organofílica.....	33
Figura 32: Relação éster/óleo 50/50, na razão óleo-água 55/45, com 1 lb/bbl de argila organofílica.....	34
Figura 33: Relação éster/óleo 50/50, na razão óleo-água 55/45, com 2 lb/bbl de argila organofílica.....	34
Figura 34: Relação éster/óleo 50/50, na razão óleo-água 55/45, com 3 lb/bbl de argila organofílica.....	34

Figura 35: Relação éster/óleo 50/50, na razão óleo-água 60/40, com 1 lb/bbl de argila organofílica.....	35
Figura 36: Relação éster/óleo 5/95, na razão óleo-água 60/40, com 2 lb/bbl de argila organofílica	35
Figura 37: Relação éster/óleo 5/95, na razão óleo-água 60/40, com 3 lb/bbl de argila organofílica	36
Figura 38: Relação éster/óleo 25/75, na razão óleo-água 60/40, com 1 lb/bbl de argila organofílica.....	36
Figura 39: Relação éster/óleo 25/75, na razão óleo-água 60/40, com 2 lb/bbl de argila organofílica.....	37
Figura 40: Relação éster/óleo 25/75, na razão óleo-água 60/40, com 3 lb/bbl de argila organofílica.....	37

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO GERAL

1 - Introdução geral

A perfuração de um poço é feita ininterruptamente e só se encerra quando atingem os objetivos pré-determinados. Enquanto se processa essa perfuração todo o material triturado pela broca vem à superfície misturada com o fluido de perfuração. De posse deste material, o geólogo examina os detritos nele contidos, fazendo uma análise contínua das formações que estão sendo perfuradas.

Do ponto de vista químico, eles podem assumir aspectos de suspensão, dispersão coloidal ou emulsão, dependendo do estado físico dos componentes. Durante a perfuração do poço, o fluido é injetado por bombas, passa pelo interior da coluna de perfuração e sai pelos jatos da broca com velocidade requerida, incidindo diretamente sobre a rocha e retorna à superfície, carregada de cascalho, pelo espaço anular, com velocidade mínima de 100-200 ft/min, caindo de volta aos tanques passa por um processo de retirada dos sólidos, para em seguida ser reutilizado.

Os fluidos de perfuração devem ser especificados de forma a garantir uma perfuração rápida e segura. Assim, é desejável que o fluido apresente as seguintes características:

- Ser estável quimicamente;
- Estabilizar as paredes do poço, mecânica e quimicamente;
- Facilitar a separação dos cascalhos na superfície;
- Manter os sólidos em suspensão quando estiver em repouso;
- Ser inerte em relação a danos às rochas produtoras;
- Aceitar qualquer tratamento, físico e químico;
- Ser bombeável;
- Apresentar baixo grau de corrosão e de abrasão em relação à coluna de perfuração e demais equipamentos do sistema de circulação;
- Facilitar as interpretações geológicas do material retirado do poço;
- Apresentar custo compatível com a operação;
- Reduzir ao mínimo os danos às formações produtoras;
- Não ser tóxico ao pessoal e ao meio ambiente.

Em perfurações rotatórias, as principais funções desempenhadas pelo fluido de perfuração são:

- Melhorar a taxa de penetração;
- Resfriar, limpar e lubrificar a broca;
- Controlar as pressões de formação;
- Dar estabilidade às paredes do poço;
- Transferir potência hidráulica a broca;
- Limpar o fundo do poço dos cascalhos gerados pela broca e transportá-los até a superfície;
- Manter os cascalhos suspensos durante as paradas de circulação.

Existem diferentes tipos de fluidos de perfuração, estes podem ser classificados conforme sua base principal; onde os componentes podem ser água, óleo ou gás. Frequentemente dois, ou às vezes todos eles, estão presentes ao mesmo tempo, e cada um contribui para as propriedades do fluido de perfuração.

No início dos anos 90, buscava-se novas tecnologias que não agredissem tanto o meio ambiente, como os fluidos oriundos do óleo diesel e outros; surgiram nessa época, pesquisas de derivados sintéticos de óleos vegetais que atendessem às especificações de um fluido de perfuração convencional e tivessem compatibilidade ambiental. A partir destes trabalhos constatou-se que ésteres graxos possuem as propriedades físicas desejadas para estes fluidos e que comparativamente com os óleos minerais, são de baixa toxicidade, tendo comportamento e desempenho semelhantes.

1.1– Objetivos

Geral – Desenvolver fluidos de perfuração a base de óleos vegetais com eficiência compatível aos fluidos base/óleo.

Específicos – Produzir éster oriundo do óleo de babaçu, obter formulação de fluido a base/óleo e otimizar os parâmetros que influenciam nas propriedades reológicas do fluido.

1.2 – Justificativa e relevância do trabalho

O estudo de fluidos de perfuração a base de óleos vegetais, justifica-se pela necessidade jurídica e ambiental de trabalhar-se com fluidos ambientalmente compatíveis, o qual apresenta características semelhantes aos sistemas base óleo convencional.

Justifica-se ainda pelo fato de possuímos matéria-prima abundante na região Norte do nosso país que facilitará a produção do mesmo. Já a otimização da formulação verificada pelas propriedades reológicas do fluido, possibilitará o uso de fluido de perfuração a base óleo com custo reduzido e comportamento reológico conhecido, garantindo assim, o uso destes, em campos petrolíferos do Brasil que necessite deste tipo de fluido.

CAPÍTULO 2
ASPECTOS TEÓRICOS

2 – Aspectos teóricos

2.1 - Propriedades dos fluidos de perfuração

As propriedades de controle dos fluidos podem ser físicas ou químicas. As propriedades físicas são mais genéricas e são medidas em qualquer tipo de fluido, enquanto que as químicas são mais específicas e são determinadas para distinguir certos tipos de fluidos.

As propriedades físicas mais importantes e frequentemente medidas nas sondas são a densidade, os parâmetros reológicos, as forças géis (inicial e final), os parâmetros de filtração e o teor de sólidos. Outras propriedades físicas de menor uso são a resistividade elétrica, o índice de lubricidade e a estabilidade elétrica.

As propriedades químicas determinadas com maior frequência nos laboratórios das sondas são o pH, os teores de cloreto e de bentonita e a alcalinidade. Outras propriedades químicas são o excesso de cal (determinada nos fluidos tratados por cal hidratada), o teor de cálcio e de magnésio, a concentração de H₂S e a concentração de potássio (testada nos fluidos inibidos por gesso).

a) Densidade

Os limites de variação da densidade dos fluidos para perfurar uma determinada fase são definidos pelo limite mínimo da pressão de poros (é a pressão atuante nos fluidos que se encontram no espaço poroso da rocha) e pelo limite máximo da pressão de fratura (é o valor de pressão para o qual a rocha se rompe) das formações expostas.

Quando se deseja aumentar a densidade de um certo fluido adiciona-se geralmente a baritina, BaSO₄, que tem densidade de 4,25, enquanto a densidade dos sólidos perfurados é em torno de 2,60. Para reduzir a densidade dos fluidos à base de água, dilui-se com água (densidade 1,00) ou óleo diesel (densidade 0,82).

b) Parâmetros reológicos

O comportamento do fluxo de um fluido é definido pelos parâmetros reológicos. Para isto considera-se que o fluido segue um modelo reológico, cujos parâmetros vão influir diretamente no cálculo de perdas de carga na tubulação e velocidade de transporte dos cascalhos.

c) Forças géis

Alguns fluidos de perfuração são tixotrópicos, isto é, adquirem um estado semi-rígido quando estão em repouso e voltam a adquirir um estado de fluidez quando estão novamente em movimento. A força gel é um parâmetro também de natureza reológica que indica o grau de gelificação devido à interação elétrica entre partículas dispersas. A força gel inicial mede a resistência inicial para colocar o fluido em fluxo. A força gel final mede a resistência do fluido para reiniciar o fluxo quando este fica um certo tempo em repouso. A diferença entre elas indica o grau de tixotropia do fluido.

d) Parâmetros de filtração

A capacidade do fluido de perfuração em formar uma camada de partículas sólidas úmidas, denominada de reboco, sobre as rochas permeáveis expostas pela broca é de fundamental importância para o sucesso da perfuração e da completação do poço. Para formar o reboco, deve haver o influxo da fase líquida do fluido do poço para a formação. Este processo é conhecido como filtração. É essencial que o fluido tenha uma fração razoável de partículas com dimensões ligeiramente menores que as dimensões dos poros das rochas expostas. Quando existem partículas sólidas com dimensões adequadas, a obstrução dos poros é rápida e somente a fase líquida do fluido, o filtrado, invade a rocha.

O filtrado e a espessura do reboco são dois parâmetros medidos rotineiramente para definir o comportamento do fluido quanto à filtração.

e) Teor de sólidos

O teor de sólidos, cujo valor deve ser mantido no mínimo possível, é uma propriedade que deve ser controlada com rigor porque o seu aumento implica aumento de várias outras

propriedades, tais como densidade, viscosidade e forças géis, além de aumentar a probabilidade de ocorrência de problemas como desgaste dos equipamentos de circulação, fratura das formações devido à elevação das pressões de bombeio ou hidrostática, prisão da coluna e redução da taxa de penetração.

O tratamento do fluido para reduzir o teor de sólidos pode ser preventivo ou corretivo. O tratamento preventivo consiste em inibir o fluido, física ou quimicamente, evitando-se a dispersão dos sólidos perfurados. No método corretivo pode-se fazer uso de equipamentos extratores de sólidos, tais como tanques de decantação, peneiras, hidrociclones e centrifugadores, ou diluir o fluido.

f) Concentração hidrogeniônica - pH

O pH dos fluidos de perfuração é medido através de papéis indicadores ou de potenciômetros, e é geralmente mantido no intervalo alcalino baixo, isto é, de 7 a 10. O objetivo principal é reduzir a taxa de corrosão dos equipamentos e evitar a dispersão das formações argilosas.

g) Alcalinidades

O pH determina apenas uma alcalinidade ou acidez relativa à concentração de H^+ , empregando métodos comparativos. A determinação das alcalinidades por métodos diretos de titulação volumétrica de neutralização considera as espécies carbonatos e bicarbonatos dissolvidos no fluido, além dos íons hidroxilas dissolvidos e não dissolvidos. Nos testes de rotina são registrados os seguintes tipos de alcalinidades: alcalinidade parcial do filtrado, alcalinidade da lama e alcalinidade total do filtrado.

h) Teor de cloretos ou salinidade

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

Nas determinações de campo, os resultados de salinidade são usados, principalmente, para identificar o teor salino da água de preparo do fluido, controlar a salinidade de fluidos inibidos com sal, identificar influxos de água salgada e identificar a perfuração de uma rocha ou domo salino.

i) Teor de bentonita ou de sólidos ativos

O teste do azul de metileno ou MBT é uma análise volumétrica por adsorção que serve como indicador da quantidade de sólidos ativos ou bentoníticos no fluido de perfuração. Ele mede a capacidade de troca de cátion (CTC) das argilas e sólidos ativos presentes.

2.2 – Classificação dos fluidos de perfuração

A classificação de um fluido de perfuração é feita em função de sua composição. Embora ocorram divergências, o principal critério se baseia no constituinte principal da fase contínua ou dispersante. Neste critério, os fluidos são classificados em fluidos à base de água, fluidos à base de óleo e fluidos à base de ar ou de gás.

A natureza das fases dispersante e dispersa, bem como os componentes básicos e as suas quantidades definem não apenas o tipo de fluido, mas também as suas características e propriedades.

a) Fluidos à base de água

A definição de um fluido de perfuração à base água considera principalmente a natureza da água e os aditivos químicos empregados no preparo do fluido. A Proporção entre os componentes básicos e as interações entre eles provoca sensíveis modificações nas propriedades físicas e químicas do fluido. Conseqüentemente, a composição é o principal fator a considerar no controle das suas propriedades.

A principal função da água é prover o meio de dispersão para os materiais coloidais. Estes, principalmente argilas e polímeros, controlam a viscosidade, limite de escoamento, forças géis e filtrado em valores adequados para conferir ao fluido uma boa taxa de remoção dos sólidos perfurados e capacidade de estabilização das paredes do poço. Os fatores a serem considerados na

seleção da água de preparo são: disponibilidade, custo de transporte e de tratamento, tipos de formações geológicas a serem perfuradas, produtos químicos que comporão o fluido e equipamentos e técnicas a serem usadas na avaliação das formações.

b) Fluidos à base de ar

Perfuração a ar ou gás é um termo genérico aplicado quando o ar ou o gás, como todo ou parte, é usado como fluido circulante na perfuração rotativa.

Algumas situações recomendam a utilização destes fluidos de baixa densidade, tais como zonas com perdas de circulação severas e formações produtoras com pressão muito baixa ou com grande susceptibilidade a danos. Também em formações muito duras como basalto ou o diabásio e em regiões com escassez de água ou regiões glaciais com camadas espessas de gelo.

A perfuração com ar puro utiliza apenas ar comprimido ou nitrogênio como fluido, tendo aplicação limitada a formações que não produzam elevadas quantidades de água, nem contenham hidrocarbonetos. Esta técnica pode ser aplicada em formações duras, estáveis ou fissuradas, onde o objetivo é aumentar a taxa de penetração.

c) Fluidos à base de óleo

Os fluidos de perfuração são à base de óleo quando a fase contínua ou dispersante é constituída por uma fase óleo, geralmente composta de hidrocarbonetos líquidos. Pequenas gotículas de água ou de solução aquosa constituem a fase descontínua desses fluidos. Alguns sólidos coloidais, de natureza inorgânica e/ou orgânica, podem compor a fase dispersa. Os fluidos podem ser emulsões água/óleo propriamente dita (teor de água < 10%) ou emulsão inversa (teor de água de 10% a 45%).

Devido ao alto custo inicial e grau de poluição, os fluidos à base de óleo são empregados com menor frequência do que os fluidos à base de água.

As principais características dos fluidos à base óleo são:

- Grau de inibição elevado em relação às rochas ativas;
- Baixíssima taxa de corrosão;
- Propriedades controláveis acima de 3500F, até 5000F;
- Grau de lubricidade elevado;

- Ampla variação de densidade: de 0,89 a 2,4;
- Baixíssima solubilidade de sais inorgânicos.

Devido a estas características, os fluidos à base de óleo têm conferido excelentes resultados na perfuração dos seguintes poços:

- Poços HPHT (alta pressão e alta temperatura);
- Formações de folhelhos argilosos e plásticos;
- Formações salinas de halita, silvita, carnalita, etc.;
- Formações de arenitos produtores danificáveis por fluidos à base de água;
- Poços direcionais ou delgados ou de longo afastamento;
- Formações com baixa pressão de poros ou de fratura.

Algumas desvantagens dos fluidos à base de óleo em relação aos fluidos à base de água são:

- Dificuldade na detecção de gás no poço devido sua solubilidade na fase contínua;
- Menores taxas de penetração;
- Maiores graus de poluição;
- Menor número de perfis que podem ser executados; dificuldade no combate à perda de circulação;
- Maior custo inicial.

2.3 – Composição do fluido estudado

O fluido de perfuração estudado neste trabalho, é constituído de éster (obtido a partir do óleo vegetal), emulsificante, redutor de filtrado, água, sal, argila organofílica e baritina (BaSO_4); onde:

a) Emulsificante – São compostos capazes de estabilizar emulsões A/O ou O/A, onde sua possível composição é mistura de ácidos, ésteres graxos, derivados amínicos, entre outros.

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

c) Argila organofílica – Doadora de viscosidade, responsável pela sustentação dos sólidos (formação e da baritina) requerida no fluido.

d) Baritina (BaSO_4) – Responsável pela densidade do fluido (inerte).

e) Água + sal – Solução com concentração de sal, que compõe o sistema de emulsão em uma determinada reação.

A salinidade em uma emulsão inversa (fluido a base óleo) é parâmetro indicador de sua estabilidade e da sua atividade. A atividade é usada para definir o potencial químico da água, quer seja no fluido ou na rocha.

Algum movimento de água acontecerá se existir uma diferença entre os potenciais químicos da rocha e do fluido. Quando os potenciais químicos estão balanceados, o movimento da água é reduzido a zero.

O CaCl_2 e o NaCl são normalmente usados para ajustar a atividade dos sistemas à base de óleo.

2.4 - Propriedades reológicas estudadas

A reologia feita no fluido de perfuração, permite sabermos sua estabilidade, tanto na preparação do fluido como durante a perfuração de um poço, estas leituras reológicas devem apresentar propriedades ótimas, devendo ser determinadas continuamente devido a contaminações que poderão apresentar durante a perfuração, neste estudo foram analisados nos fluidos produzidos em laboratórios as propriedades:

a) Viscosidade plástica – É uma medida indicativa da resistência interna de um fluido à sua própria movimentação. Pode ser usada como uma indicação da concentração e interação dos

sólidos no fluido. Quanto mais alto for o teor de sólidos, mais alta será a viscosidade plástica. Para uma concentração quaisquer de sólidos, a viscosidade plástica aumentará assim que o tamanho das partículas diminuir. A razão principal para explicar este fenômeno, é o aumento da área superficial dos sólidos como consequência da diminuição do tamanho deles.

A viscosidade plástica no fluido foi obtida pela leitura no viscosímetro a 600 RPM, subtraindo a leitura no viscosímetro a 300 RPM ($L_{600} - L_{300}$), sendo expresso em cP.

b) Limite de escoamento – Representa o esforço requerido para iniciar um fluido em movimento. É um indicador das forças de atração entre as partículas quando o fluido de perfuração está em movimento.

Com respeito, ao éster, o limite de escoamento é usado como um indicador do desvio de um fluido Newtoniano.

O limite de escoamento pode ser diminuído com afinidades ou, reduzindo o teor de sólidos. A adição de sólidos, a quebra de sólidos em pedaços menores, a introdução de contaminantes, inadequado tratamento químico e a instabilidade a temperatura pode aumentar o limite de escoamento.

O limite de escoamento no fluido, foi obtido pela leitura 300, menos a viscosidade plástica já obtida ($L_{300} - V_p$), sendo expresso em $lb/100 ft^2$.

c) Força gel – A força gel de um fluido é uma medida da tensão necessária para iniciar o movimento de um fluido em repouso. Estas medidas normalmente são conhecidas como força gel inicial (no tempo zero parado) e força gel final (dez minutos de parada).

A força gel é um indicador do comportamento do fluido, parado e em repouso. A força gel elevada, poderia resultar em perda de fluido de perfuração quando a ferramenta é descida no poço; na dificuldade para descer ferramentas de registros elétricos ou similares e entradas de gás e lama. Quando a força gel é muito baixa, a barita e os cascalhos podem se decantar no poço durante o tempo em que se realizam conexões ou durante as manobras.

Medimos o gel inicial (é a leitura após 10 seg da parada do viscosímetro) e o gel final (é a leitura feita após 10 min da parada do viscosímetro), sendo expresso em $lb/100 ft^2$.

d) Viscosidade aparente – Indica a viscosidade do fluido. Obtemos essa viscosidade pela leitura 600, dividido por dois (L600/2), sendo expresso em cP.

O controle dessas propriedades é de vital importância nas operações de perfuração, o descontrole destas, pode ocasionar problemas sérios como: prisão da coluna, perda de circulação, alargamento do poço, redução da taxa de penetração, dentre outros.

Fluido de perfuração com suas próprias características é essencial e sua manutenção é um problema complexo. A supervisão direta do programa de fluido por um engenheiro de fluido experiente é rotineiro em novos poços exploratórios. O geólogo tem que insistir que o peso, viscosidade, força de gel, e perda fluida sejam conferidos pelo menos uma vez por dia.

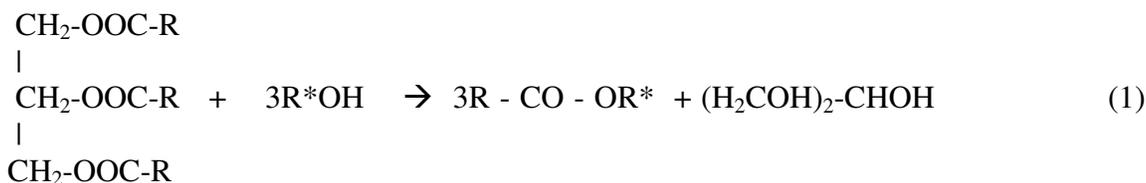
CAPÍTULO 3

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

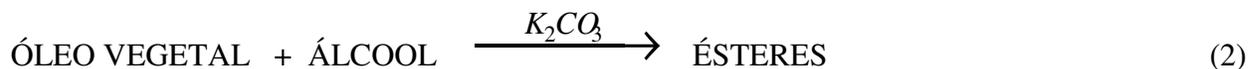
3 – Metodologia experimental

3.1 – Éster

Neste estudo utilizou-se o método de Transesterificação, segundo a reação:



Neste processo de obtenção de ésteres, serão conduzidos por Óleos Vegetais (Babaçu), em reação com os Álcool de Cadeia Longa (Octanol) em presença de um Catalisador (K_2CO_3), conforme descrito a seguir [Imrie, 1979].



3.1.1 – Materiais

- Condensador de Refluxo;
- Funil de Separação;
- Manta aquecedora;
- Demais Vidrarias e Porcelanas de Laboratório como Béqueres, Provetas, Pipetas, placas de vidros, Erlenmeyer de 250 ml e 500 ml, etc.

3.1.2 - Reagentes

- Óleo Vegetal;
- Álcool;
- Bicarbonato de sódio;
- Sílica gel.

3.1.2 - Procedimento

Em um balão volumétrico, coloca-se a mistura de Óleo Vegetal com álcool, adiciona-se K_2CO_3 . Deixa-se essa mistura em refluxo em torno de 120°C.

3.2 – Fluido de perfuração

No presente estudo produzimos fluidos de perfuração à base óleo, utilizando éster de babaçu na fase óleo. As quantidades (volume e massa) de todos os componentes foram obtidas mediante um cálculo de balanço de massa, de acordo com a formulação requerida para cada fluido.

3.2.1 - Materiais

- Agitador, do tipo Hamilton Beach;
- Viscosímetro Fann, modelo 35-A;
- Balança analítica;

3.2.2 – Reagentes

- Água;
- Compostos da formulação do fluido de perfuração (emulsificante, argila organofílica, baritina, redutor de filtrado, cloreto de sódio P.A. e refinado).

3.2.3 - Procedimento

No copo do agitador, adiciona-se os seguintes componentes, com respectivos tempos de agitação após sua adição na mistura:

- Éster (5 min);
- Emulsificante (15 min);
- Redutor de filtrado (15 min);
- Água (30 min);

- Argila organofílica (20 min);

Após a adição dos componentes citados, deixa-se a mistura em repouso por algumas horas, a seguir coloca esta mistura em agitação por cerca de 30 min, para em seguir adicionar:

- Baritina (20 min).

Por último, são feitas as leituras reológicas com o fluido totalmente preparado, sempre obedecendo a ordem das leituras.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4 – Resultados e discussões

Os resultados do estudo da concentração do emulsificante para cada uma das formulações estudadas encontram-se nas figuras 01, 02, 03, 04 e 05, mostradas a seguir. Para as razões 55/45, 60/40 e 65/45 usou-se 1 lb/bbl da argila organofílica, já para os fluidos de razão 70/30 e 75/25 utilizou-se 3 lb/bbl da argila organofílica.

Figura 01: Estudo da concentração do emulsificante, com 1lb/bbl da argila organofílica

Analisando a figura 01, verifica-se que as 4 concentrações estudadas apresentaram bons resultados, onde de acordo com as condições a serem trabalhadas, fornecidas pelo “Programa de Poço”, escolhe-se o fluido mais adequado. Onde a princípio, o mais viável economicamente é o de 6 lb/bbl, já que usa a menor quantidade de emulsificante.

Figura 02: Estudo da concentração do emulsificante, com 1 lb/bbl da argila organofílica.

O fluido de concentração de 8 lb/bbl de emulsificante apresentaram um comportamento fluido. Nas concentrações de 10 e 12 lb/bbl, obteve-se um sistema floculado, onde estes fluidos não devem ser empregados em operação onde tenha formação argilosa, pois, não teremos condições de controlar suas propriedades reológicas, fazendo com que diminua a taxa de penetração, tenha um aumento excessivo na viscosidade, acarretando problemas de bombeamento de fluido.

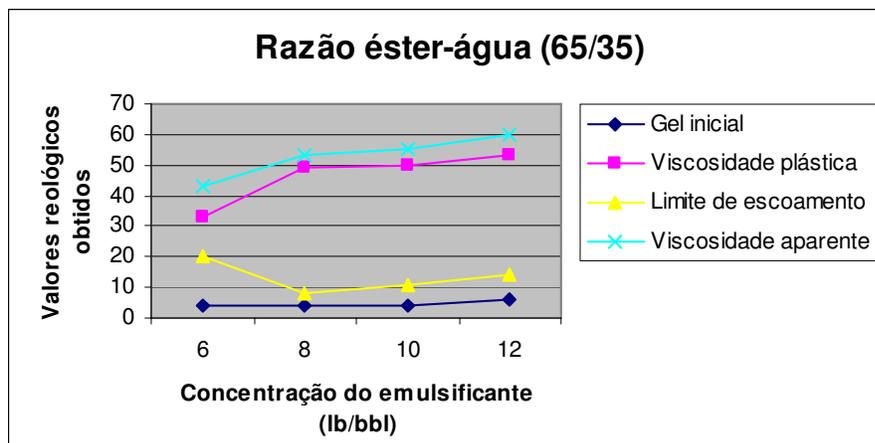


Figura 03: Estudo da concentração do emulsificante, com 1 lb/bbl da argila organofílica

Para as razões 65/35, 70/30 e 75/25, mostrados nas figuras 03, 04 e 05, observamos que em todas as concentrações, as propriedades reológicas deram bons resultados, onde a escolha do fluido deve ser baseado no “Programa de poço”.

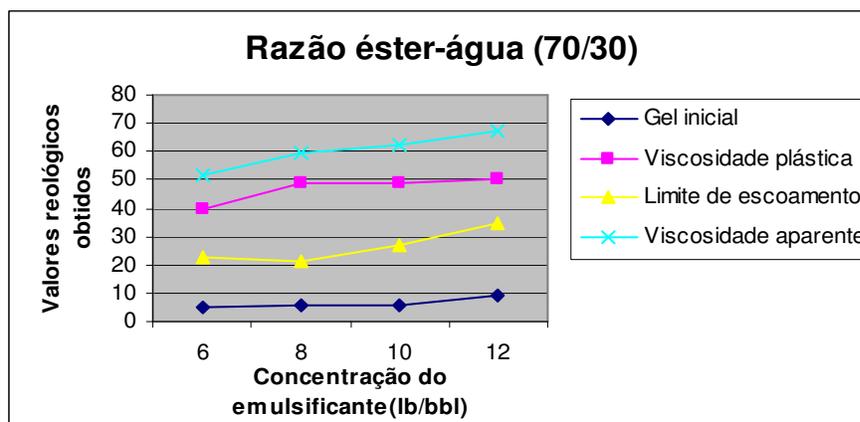


Figura 04: Estudo da concentração do emulsificante, com 3 lb/bbl da argila organofílica

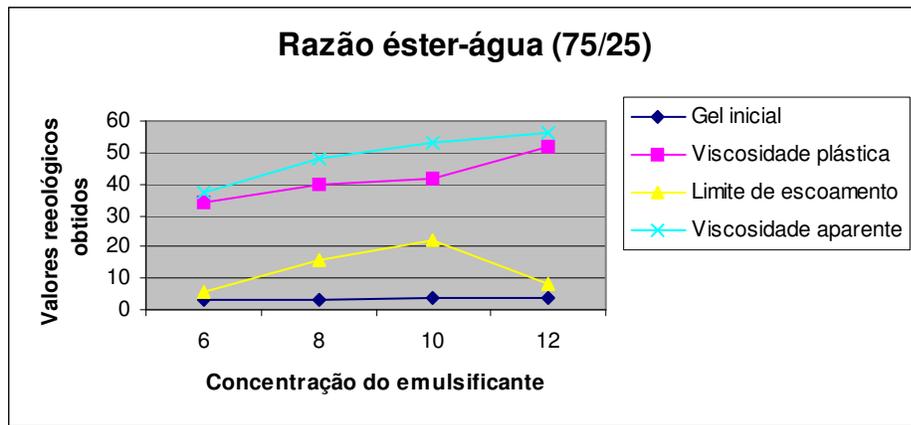


Figura 05: Estudo da concentração do emulsificante, com 3 lb/bbl da argila organofílica

Nas figuras 06, 07, 08, e 09 será mostrado a influência da concentração do sal, em diversas razões óleo-água (55/45, 60/40, 65/35 e 70/30). Todos os fluidos foram produzidos com 8 lb/bbl do emulsificante e 2 lb/bbl da argila.

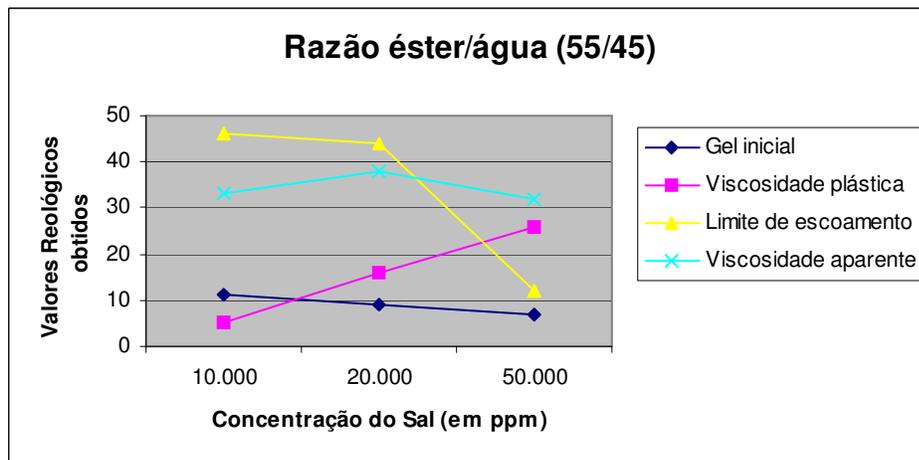


Figura 06: Estudo da concentração do sal na razão éster/água (55/45)

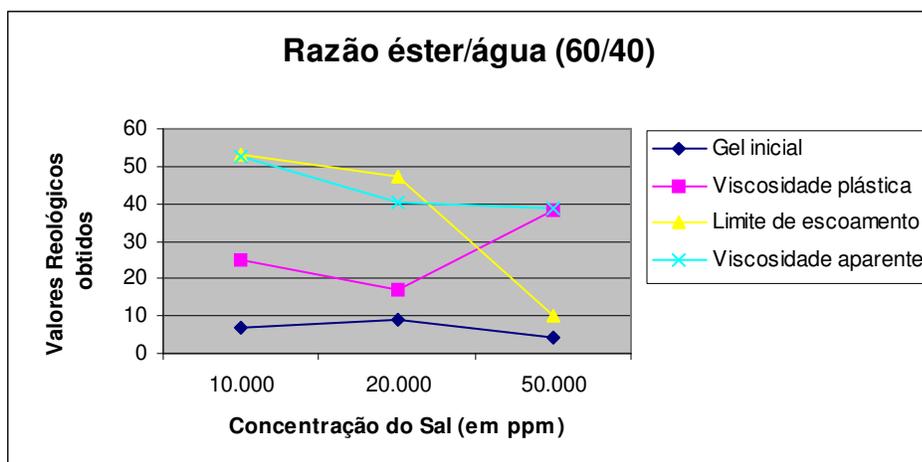


Figura 07: Estudo da concentração do sal na razão éster/água (60/40)

Nas figuras 06 e 07, com as razões éster-água 55/45 e 60/40, obtivemos um sistema floculado com a concentração do sal em 10.000 e 20.000 ppm, este tipo de sistema proporciona uma má limpeza dos cascalhos e penetração da broca; o mesmo deve ser tratado quimicamente. Porém com a concentração de 50.000 ppm, temos um sistema fluido, neste, tem-se uma melhor limpeza dos cascalhos durante a perfuração e uma melhor taxa de penetração da broca.

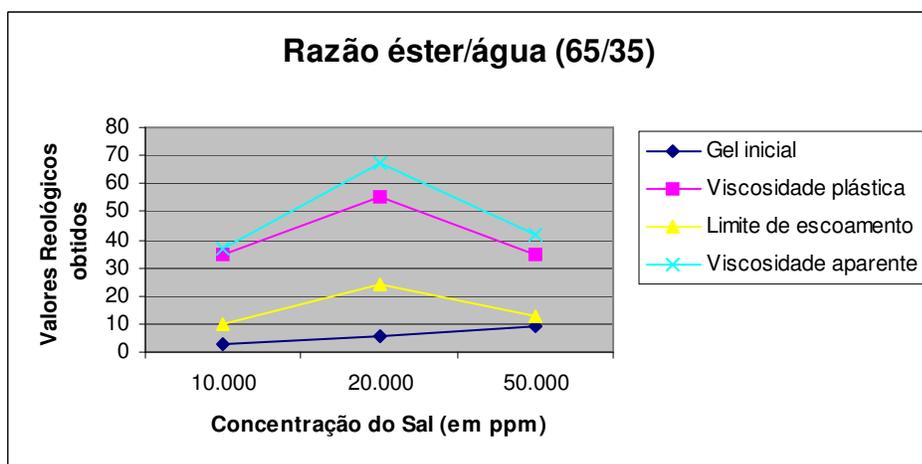


Figura 08: Estudo da concentração do sal na razão éster/água (65/35)

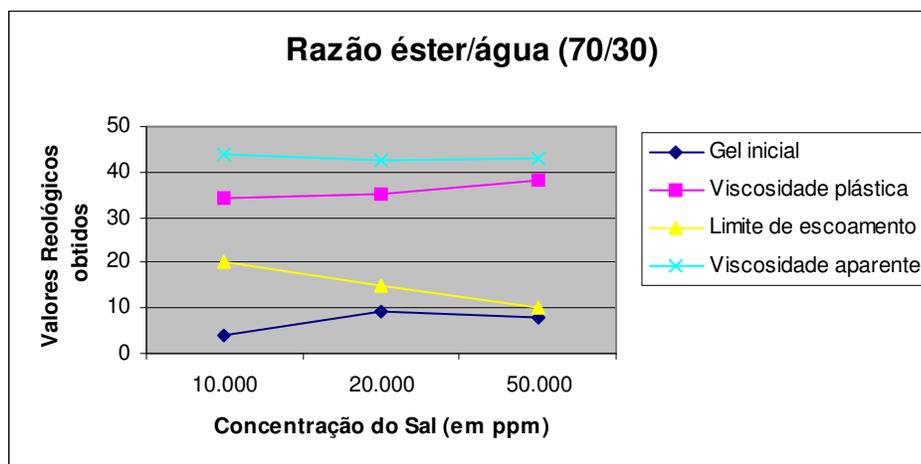


Figura 09: Estudo da concentração do sal na razão éster/água (70/30)

Nas figuras 08 e 09, razões 65/35 e 70/30, temos um sistema totalmente fluido, pode-se notar a viscosidade plástica maior que o limite de escoamento, neste sistema tem-se uma melhor limpeza dos cascalhos durante a perfuração e uma melhor taxa de penetração da broca. A escolha da razão a ser usada dependerá das condições estabelecidas pelo “Programa de Poço” especificado pela empresa.

As figuras de 10 a 25 mostram os resultados do estudo da concentração da argila organofílica para diversas razões (55/45, 60/40, 65/35 e 70/30), onde trabalhamos com a concentração do emulsificante entre 6 e 12 lb/bbl e a argila organofílica entre 1 e 4 lb/bbl.

Figura 10: Estudo da concentração da argila, com 6 lb/bbl de emulsificante

Podemos observar nas figuras 10, 11 e 12 com as concentrações de 6, 8 e 10 lb/bbl de emulsificante, que todos tiveram comportamento semelhantes, onde com 2 lb/bbl da argila organofílica, obtivemos 1 sistema floculado, o qual existe algumas restrições para o seu uso, citados anteriormente.

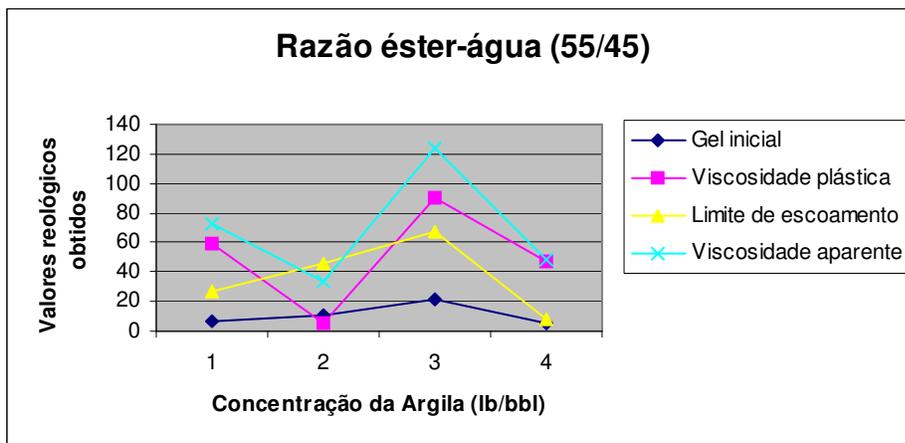


Figura 11: Estudo da concentração da argila, com 8 lb/bbl de emulsificante.

Figura 12: Estudo da concentração da argila, com 10 lb/bbl de emulsificante.

Figura 13: Estudo da concentração da argila, com 12 lb/bbl de emulsificante.

Na figura 13, com concentração de 12 lb/bbl de emulsificante, observou-se o sistema totalmente floculado, pois para essa razão (55/45), o uso de 12 lb/bbl de emulsificante causa esse efeito de floculação, independente da concentração de argila organofílica usada.

As figuras 14, 15, 16 e 17 mostram a influência da concentração da argila organofílica na razão óleo/água (60/40).

Figura 14: Estudo da concentração da argila, com 6 lb/bbl de emulsificante.

Na figura 14, com concentração 6 lb/bbl de emulsificante, observa-se um sistema fluido, presente em todas as concentrações de argila, porém para a escolha do fluido deve-se observar os valores reológicos obtidos para cada concentração.

Figura 15: Estudo da concentração da argila, com 8 lb/bbl de emulsificante.

Na figura 15, com concentração de 8 lb/bbl de emulsificante, observa-se que para as concentrações de 2 e 4 lb/bbl da argila organofílica, obteve-se um sistema floculado, onde seu

uso deve sofrer algumas limitações e cuidados. Para as concentrações de 1 e 3 lb/bbl, obteve-se um sistema fluido, porém o seu uso deve ser monitorado com mais rigor, para evitar que o sistema torne-se flocculado.

Figura 16: Estudo da concentração da argila, com 10 lb/bbl de emulsificante

Nas figuras 16 e 17, com as concentrações 10 e 12 lb/bbl de emulsificante, obteve-se para as concentrações de 1 e 2 lb/bbl de argila organofílica, um sistema flocculado, onde este sofre algumas limitações em seu uso, ou pode ser tratado quimicamente. Nas concentrações 3 e 4 lb/bbl de argila obteve-se um sistema fluido.

Figura 17: Estudo da concentração da argila, com 12 lb/bbl de emulsificante

As figuras 18, 19, 20 e 21 mostram a influência da concentração da argila organofílica na razão óleo/água (65/35).

Figura 18: Estudo da concentração da argila, com 6 lb/bbl de emulsificante.

Figura 19: Estudo da concentração da argila, com 8 lb/bbl de emulsificante

Nas figuras 18, 19, 20 e 21, com concentrações 6, 8, 10 e 12 lb/bbl de emulsificante, verificou-se que todos tiveram um comportamento fluido, o que implica dizer que a escolha de cada um irá depender das propriedades reológicas que atendam as necessidades do “programa de poço”, sempre levando em consideração o custo.

Figura 20: Estudo da concentração da argila, com 10 lb/bbl de emulsificante

Figura 21: Estudo da concentração da argila, com 12 lb/bbl de emulsificante.

As figuras 22, 23, 24 e 25 mostram a influência da concentração da argila organofílica na razão óleo/água (70/30).

Figura 22: Estudo da concentração da argila, com 6 lb/bbl de emulsificante.

Figura 23: Estudo da concentração da argila, com 8 lb/bbl de emulsificante.

Nas figuras 22, 23, 24 e 25, com concentrações 6, 8, 10 e 12 lb/bbl de emulsificante, verificou-se que todos tiveram um comportamento fluido, o que implica dizer que a escolha de cada um irá depender das propriedades reológicas que atendam as necessidades do “ programa de poço”, sempre levando em consideração o custo.

Figura 24: Estudo da concentração da argila, com 10 lb/bbl de emulsificante.

Figura 25: Estudo da concentração da argila, com 12 lb/bbl de emulsificante.

As figuras de 26 a 40 mostram os resultados do estudo da obtenção de fluidos de perfuração, modificando-se a formulação, onde utilizamos óleo e éster na fase óleo, variando-se a relação éster/óleo nas seguintes proporções: 5/95, 25/75 e 50/50, nas razões 55/45 e 60/40. Nestes fluidos variou-se a concentração de emulsificante entre 6 a 12 lb/bbl, a argila organofílica entre 1 e 3 lb/bbl e o redutor de filtrado permaneceu constante e igual a 5 lb/bbl.

Nas figuras 26, 27 e 28 temos a relação éster/óleo igual a 5/95, na razão óleo-água 55/45 e com a argila organofílica com 1, 2 e 3 lb/bbl.

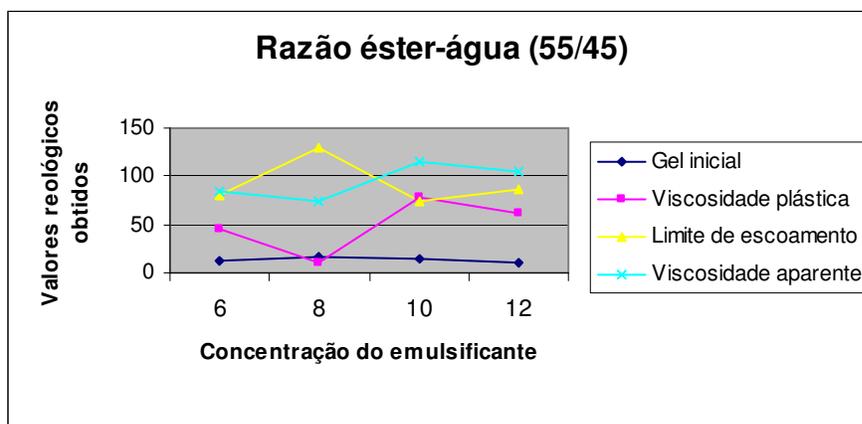


Figura 26: Relação éster/óleo 5/95, na razão óleo-água 55/45, com 11lb/bbl da argila organofílica.

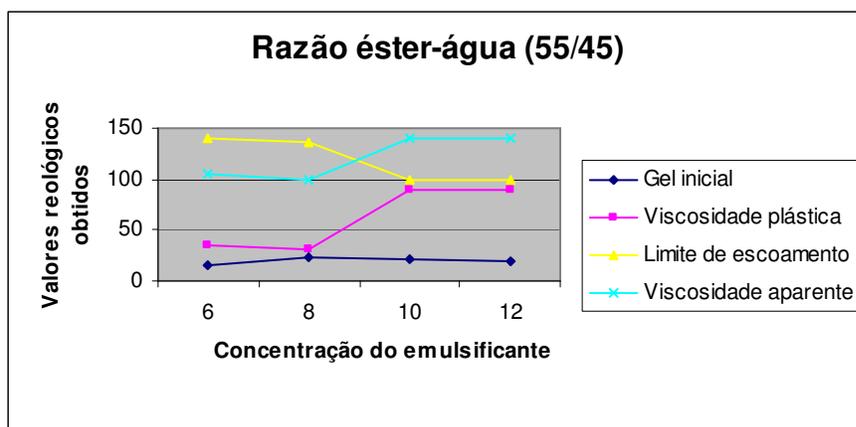


Figura 27: Relação éster/óleo 5/95, na razão óleo-água 55/45, com 2 lb/bbl da argila organofílica.

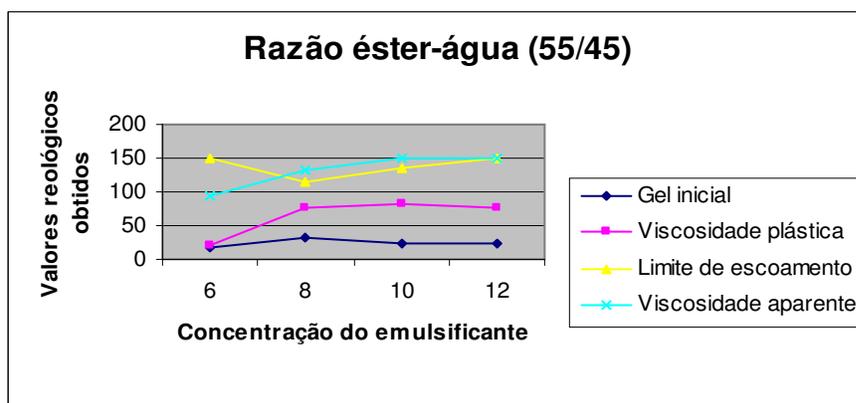


Figura 28: Relação éster/óleo 5/95, na razão óleo-água 55/45, com 3 lb/bbl da argila organofílica.

Analisando as figuras 26, 27 e 28, verifica-se que as concentrações estudadas apresentaram um sistema totalmente floclulado, onde estes sofrem restrições no seu uso, citados anteriormente.

Nas figuras 29, 30 e 31 temos a relação éster/óleo igual a 25/75, na razão óleo-água 55/45 e com a argila organofílica com 1, 2 e 3 lb/bbl.

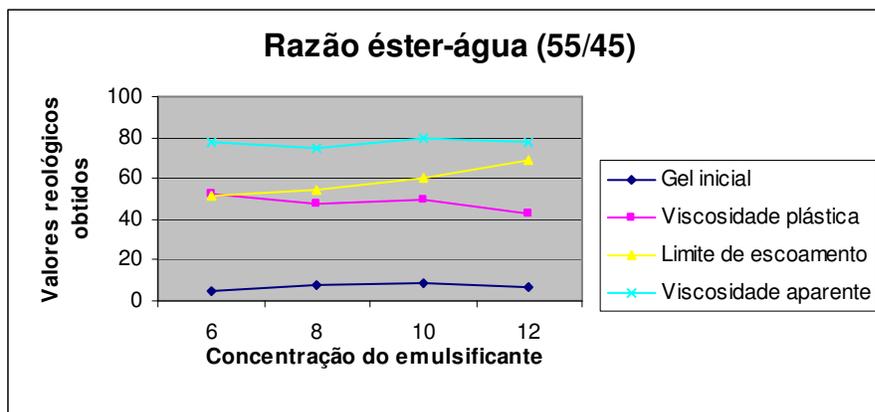


Figura 29: Relação éster/óleo 25/75, na razão óleo-água 55/45, com 1 lb/bbl da argila organofílica

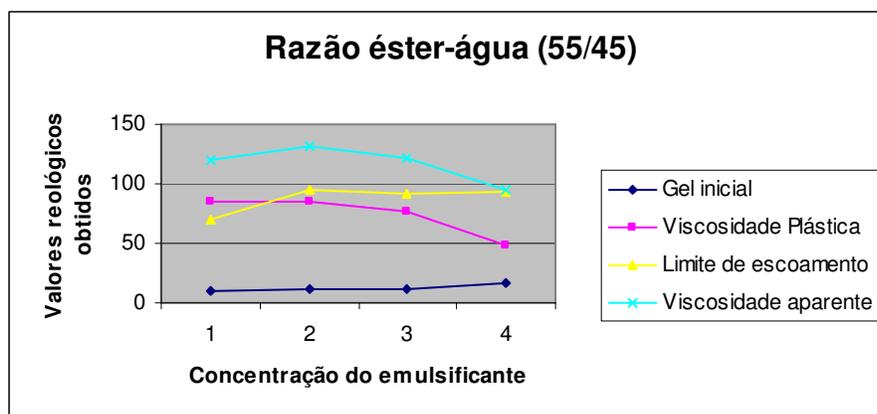


Figura 30: Relação éster/óleo 75/25, na razão óleo-água 55/45, com 2 lb/bbl de argila organofílica

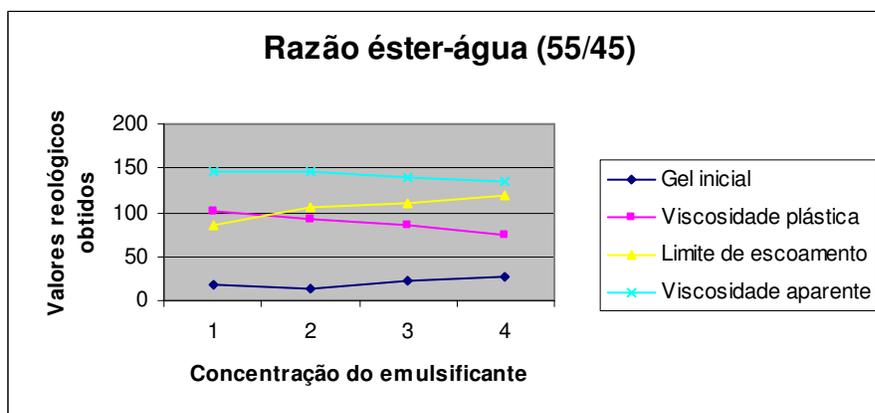


Figura 31: Relação éster/óleo 25/75, na razão óleo-água 55/45, com 3 lb/bbl de argila organofílica

Analisando as figuras 29, 30 e 31, verificou-se que as concentrações estudadas apresentaram um sistema floculado, não podendo ser empregados em todas as situações.

Nas figuras 32, 33 e 34 temos a relação éster/óleo igual a 50/50, na razão óleo-água 55/45 e com a argila organofílica com 1, 2 e 3 lb/bbl.

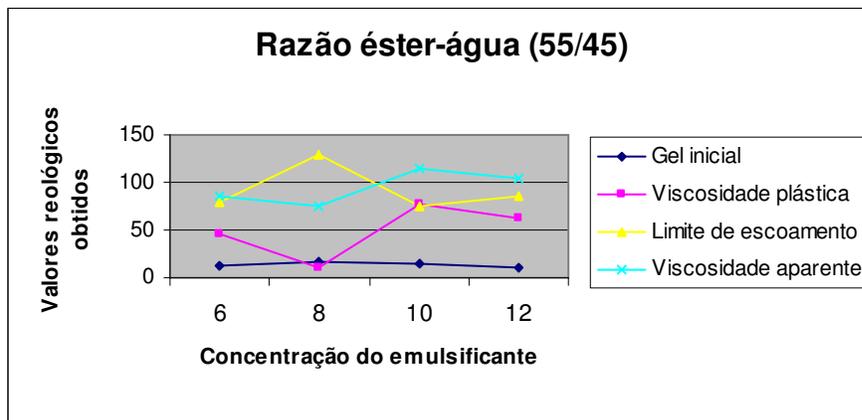


Figura 32: Relação éster/óleo 50/50, na razão óleo-água 55/45, com 1 lb/bbl de argila organofílica

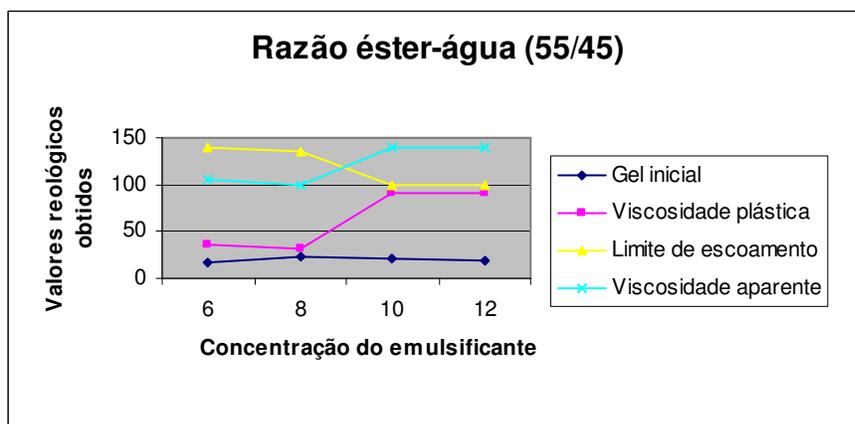


Figura 33: Relação éster/óleo 50/50, na razão óleo-água 55/45, com 2 lb/bbl de argila organofílica

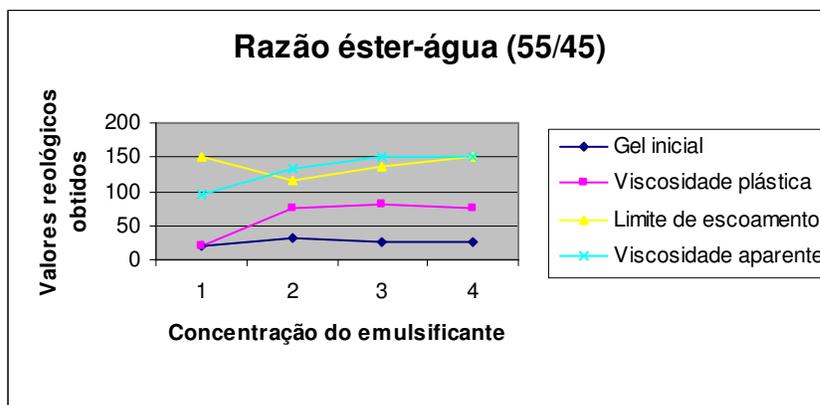


Figura 34: Relação éster/óleo 50/50, na razão óleo-água 55/45, com 3 lb/bbl de argila organofílica

Analisando as figuras 32, 33 e 34, verificou-se que as concentrações estudadas apresentaram um sistema floculado, onde seu uso deve sofrer algumas limitações e cuidados.

Nas figuras 35, 36 e 37 temos a relação éster/óleo igual a 5/95, na razão óleo-água 60/40 e com a argila organofílica com 1, 2 e 3 lb/bbl.

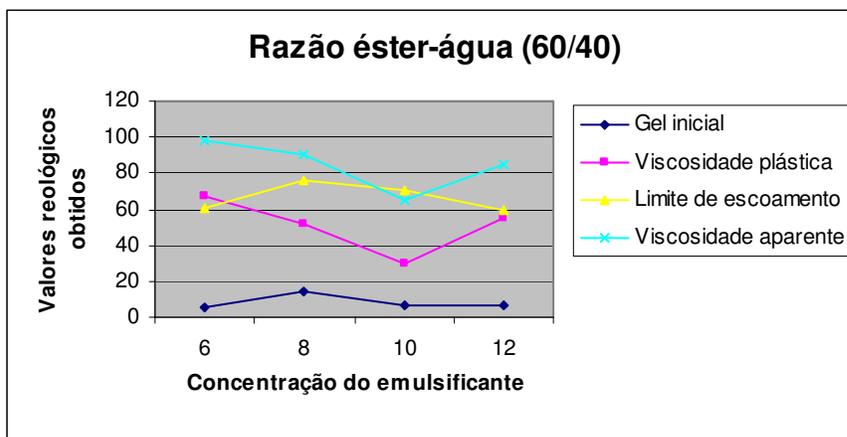


Figura 35: Relação éster/óleo 5/95, na razão óleo-água 60/40, com 1 lb/bbl de argila organofílica

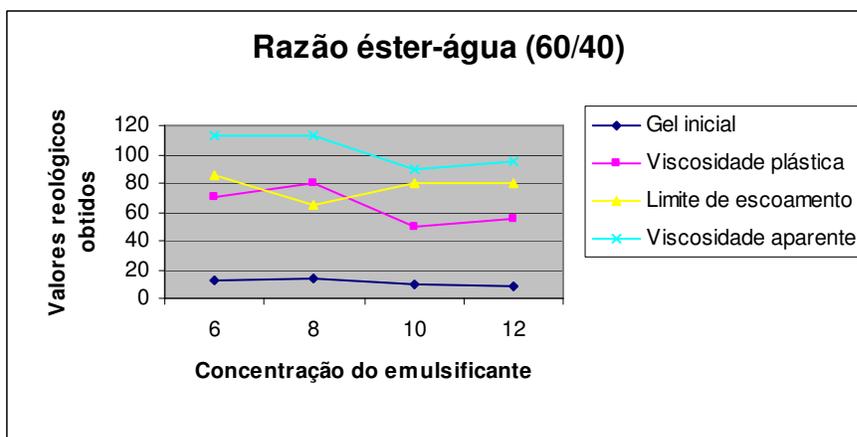


Figura 36: Relação éster/óleo 5/95, na razão óleo-água 60/40, com 2 lb/bbl de argila organofílica

Analisando a figura 36, verifica-se um sistema fluido na concentração de 8 lb/bbl e nas demais concentrações um sistema floculado, o que implica dizer que é de grande risco utilizar o fluido com a concentração 6 lb/bbl, pois qualquer desvio pode modificar o sistema.

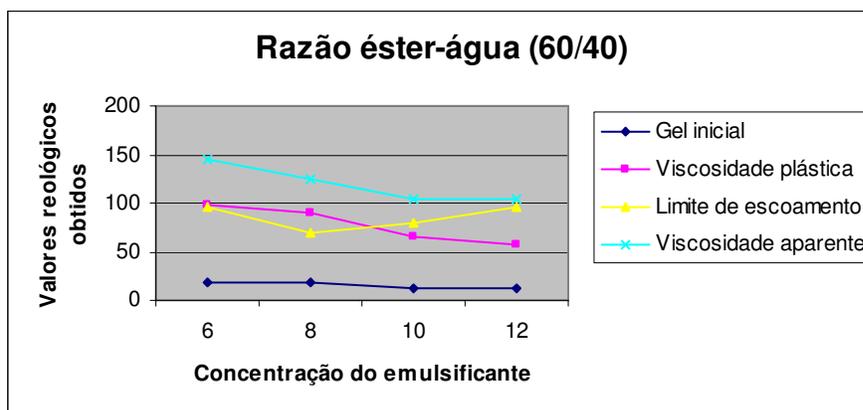


Figura 37: Relação éster/óleo 5/95, na razão óleo-água 60/40, com 3 lb/bbl de argila organofílica

Analisando a figura 37, verifica-se um sistema fluido na concentração de 8 lb/bbl e nas demais concentrações um sistema floculado, o que implica dizer que é de grande risco utilizar o fluido com a concentração 8 lb/bbl, pois qualquer desvio pode modificar o sistema

Nas figuras 38, 39 e 40 temos a relação éster/óleo igual a 25/75, na razão óleo-água 60/40 e com a argila organofílica com 1, 2 e 3 lb/bbl.

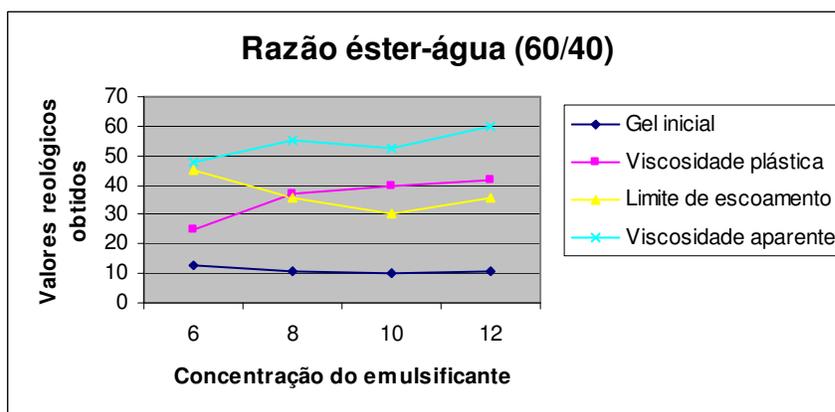


Figura 38: Relação éster/óleo 25/75, na razão óleo-água 60/40, com 1 lb/bbl de argila organofílica

Analisando a figura 38, verifica-se um sistema floculado na concentração de 6 lb/bbl de emulsificante e nas demais concentrações, um sistema fluido, o que implica dizer que para trabalhar com esses sistemas fluidos é necessário um grande cuidado, para que o sistema não torne-se floculado.

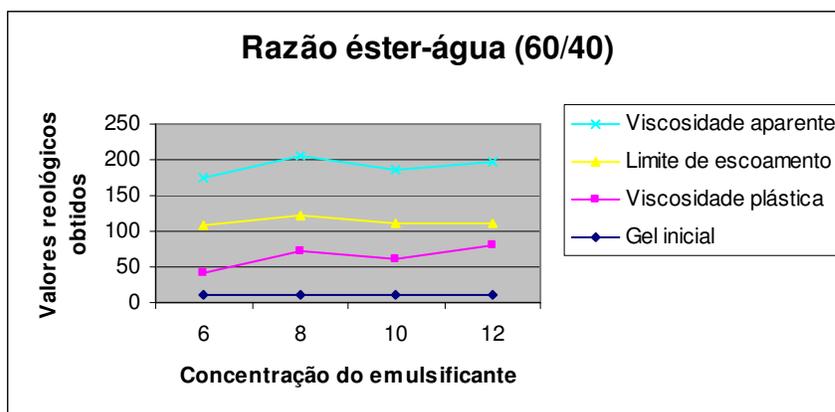


Figura 39: Relação éster/óleo 25/75, na razão óleo-água 60/40, com 2 lb/bbl de argila organofílica

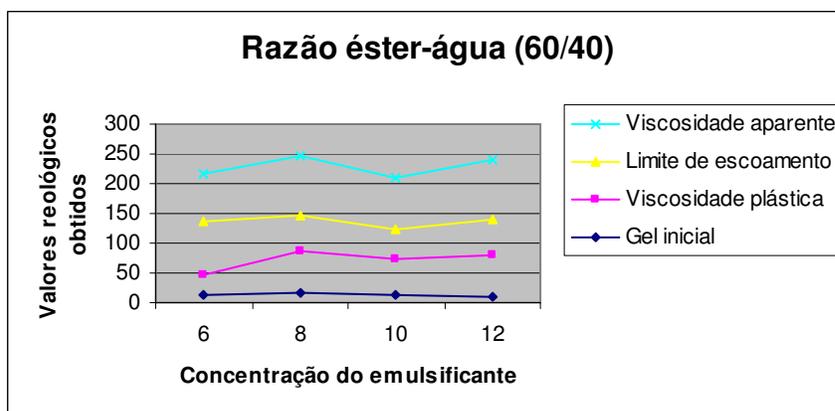


Figura 40: Relação éster/óleo 25/75, na razão óleo-água 60/40, com 3 lb/bbl de argila organofílica

Analisando as figuras 39 e 40, verifica-se um sistema totalmente flocculado, como já foi citado sofre algumas restrições, quanto ao seu uso.

CAPÍTULO 5
CONCLUSÃO

5 – Conclusão

A partir das medidas reológicas obtidas, pode-se verificar a existência de dois sistemas, fluido e floculado, os sistemas floculados foram observados quando o limite de escoamento apresentava-se superior a viscosidade plástica, o que representa um maior cuidado ao monitorar esses fluidos, e que estes sistemas não devem ser empregados em operação onde tenha formação argilosa, pois acarretará vários problemas durante a perfuração; já os sistemas fluidos podem ser utilizados sem restrição.

Pode-se perceber que esses resultados foram influenciados diretamente pela razão óleo/água, a concentração do emulsificante, a concentração da argila organofílica e da concentração do sal em cada fluido.

Deve ser considerado as propriedades reológicas de uma determinada razão e as concentrações de cada aditivo, afim de buscar sempre a melhor relação custo/benefício para a perfuração de um poço.

No estudo da concentração do emulsificante, na razão éster-água 55/45 o fluido com 6 lb/bbl é o mais viável economicamente. Nas razões 65/35, 70/30 e 75/25, em todas as concentrações de emulsificante as propriedades reológicas deram bons resultados.

Em relação a influência da concentração do sal, nas razões 55/45 e 60/40, com concentração de 50.000 ppm, proporcionou um sistema totalmente fluido, nas razões 65/35 e 70/30 obteve-se um sistema totalmente fluido nas três concentrações de sal.

No estudo da concentração de argila organofílica, na razão 55/45, as concentrações de 6, 8 e 10 lb/bbl de emulsificante apresentaram bons resultados nas concentrações de 1, 3 e 4 lb/bbl de argila. Na razão 60/40, com a concentração de 6 lb/bbl de emulsificante, obteve-se bons resultados; na concentração de 8 lb/bbl o resultado foi satisfatório nas concentrações de 1 e 3 lb/bbl de argila; nas concentrações de 10 e 12 lb/bbl de emulsificante, obteve-se um sistema fluido nas concentrações de 3 e 4 lb/bbl de argila. Nas razões 65/35 e 70/30 com as concentrações 6, 8, 10 e 12 lb/bbl de emulsificante observou-se bons resultados.

Variando-se a relação éster/óleo em 5/95, 25/75 e 50/50 nas razões óleo/água 55/45 e 60/40 com argila organofílica variando de 1 a 4 lb/bbl, os resultados não foram satisfatórios.

5 - Bibliografia

- Drilling Mud and Cement Slurry Rheology Manual, Éditions Technip, 1982.
- Gatlin Carl, Petroleum Engineering – Drilling and well completions, Prentice – Hall, Inc. Englenwood Cliffs, N. J. Department of petroleum Engineering the University of Texas, 1960.
- Graham B. Moody., Editor, Petroleum Exploration Handbook, first edition, 1961 by the McGraw-Hill Book Company.
- Manual de Fluidos de Perfuração – PETROBRÁS – DEPER, Rio de Janeiro, 1991.
- Silva, R.P. da. “Contribuição ao Desenvolvimento de Fluidos de Perfuração a Base de Óleos Vegetais”, Dissertação de Mestrado, UFRN/PPGEQ, Natal, 1992.
- Stefan, Petru., Manual de Fluidos de Perfuração, Salvador, Bahia, 1981.
- Thomas, José Eduardo.,Organizador, Fundamentos de Engenharia de Petróleo, Rio de Janeiro: Interciência: Petrobrás, 2001.

ANEXO 1 - Histórico Escolar

Breve histórico da graduação durante a vigência da bolsa da ANP.

Disciplinas cursadas relacionadas com o programa do PRH 14 – ANP:

- Engenharia de Meio Ambiente
- Termodinâmica dos Processos
- Introdução a Engenharia do Petróleo
- Sistemas de Combustão e Gás Natural
- Seminários de Petróleo e Gás Natural
- Refino de Petróleo e Petroquímica

Cursos e Seminários:

- Curso de Alternativas Tecnológicas para Utilização de Gás Natural – 1º Congresso de P & D em Petróleo e Gás – Natal/RN;
- I Seminário Técnico Sobre Medição de Gás Natural – CTGÁS – Natal/RN;
- Curso de Estatística Básica Aplicada ao Laboratório - SENAI/RN;
- Seminário de Gestão Ambiental Ligada as Atividades de Petróleo e Gás - CTGÁS - Natal/RN;
- Seminário de Viscosimetria e Reologia - PPGQ – UFRN;

Trabalhos Apresentados:

- Alta Pressão: Vilão ou Aliado na Análise da Composição dos constituintes do Gás Natural Via Cromatografia em Fase Gasosa - 1º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás - Natal/RN
- Influência da Concentração de Argila Organofílica em Fluido de Perfuração à Base de Óleos Vegetais - 1º Congresso de P & D em Petróleo e Gás – Natal/RN
- Estudo das Propriedades de Um Novo Fluido de Perfuração à Base Éster - 1º Congresso de P & D em Petróleo e Gás – Natal/RN
- Influência da Salinidade em Fluidos de Perfuração a Base de Óleos Vegetais - 1º Workshop dos PRH's da ANP/UFRN para o Setor Petróleo e Gás - CTGÁS/UFRN
- Estudo da Concentração do Emulsificante em Fluido de Perfuração a Base de Óleo Vegetal - 11ª CIENTEC – UFRN.

ANEXO 2 - Estágio curricular

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO

CTGAS

DETERMINAÇÃO DE SULFETOS TOTAIS EM ÁGUAS E EFLUENTES

Carolina Teixeira da Silva

Pagandai V. Pannir selvam

NATAL
01 de Março de 2002

Agradecimentos

Quero agradecer a Deus por ter possibilitado a realização deste curso, bem como todo o caminho para chegar ao mesmo, caminho este trilhado desde criança com muita dedicação e vontade de vencer.

Agradeço aos meus pais por todo amor, carinho e compreensão tão necessários durante toda minha vida, aos meus irmãos o carinho e afeto. A meu amado “Dan” por ter compreendido e aceitado meus erros e virtudes com amor e carinho, além de ter concedido sua ajuda em momentos tão necessários e importantes na minha vida.

Quero agradecer a toda equipe do LCQ (Zé, Wendel, Vivi) e em especial a Balthar, pelo apoio e aprendizado cedidos para a realização deste estágio e na vida profissional, bem como, aos estagiários Alberto e Marcilio que acompanharam meu desenvolvimento acadêmico durante cinco anos, com amizade e respeito.

Agradeço aos meus amigos e colegas da universidade por terem me ajudado a aprender e crescer na vida, principalmente a Uliana, Valeska e Ana Helena por tantos momentos bons que passamos juntas.

Agradeço ao Coordenador e a todos do Programa PRH/14 da ANP, pelo apoio e dedicação.

Agradeço a todos os professores que transmitiram seus conhecimentos e aprendizados com profissionalismo e segurança.

Agradeço ao CTGÁS, por ter possibilitado a realização do meu estágio de final de curso.

Resumo

O presente relatório visa relatar todas as atividades realizadas no estágio supervisionado, pela graduanda Carolina Teixeira da Silva, aluna do curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN, o qual é referendado pela disciplina de caráter obrigatório, denominada DEQ330 - Estágio Supervisionado.

O estágio foi realizado no Laboratório de Caracterização Química, pertencente à Unidade de Negócios e Pesquisa Aplicada do Centro de Tecnologia do Gás – CTGAS, no período de 13 de Agosto de 2001 a 27 de Fevereiro de 2002, cujo professor-orientador é o Prof. Pagandai Vathianathan Pannir Selvam , do departamento de Engenharia Química e, o supervisor de campo é o coordenador do Laboratório de Caracterização Química / LCQ – CTGAS, Eng^o Químico Alcides Romano Balthar.

Neste relatório serão descritos os conhecimentos adquiridos durante o estágio, assim como, procedimentos elaborados e revisados durante o estágio.

Sumário

1. Introdução.....	1
2. Objetivos.....	1
3. Histórico da Empresa.....	2
3.1 . O CTGAS.....	2
3.2. Unidade de Negócios e Pesquisa Aplicada (UNPA).....	3
4. Fundamentação Teórica.....	5
Gás Natural.....	5
Enxofre.....	6
5. Atividades Propostas	9
6. Atividades Realizadas.....	10
8. Dificuldades encontradas.....	12
9. Conclusões.....	12
10. Referências Bibliográficas.....	13

Capítulo I

1. Introdução

O presente relatório visa descrever as atividades desenvolvidas durante o estágio supervisionado realizado no Laboratório de Caracterização Química, pertencente à Unidade de Negócios e Pesquisa Aplicada do Centro de Tecnologias do Gás – CTGÁS, no período de 16 de Agosto de 2001 a 27 de Fevereiro de 2002 (360 horas).

Este estágio complementou as atividades do cronograma do Programa de Recursos Humanos da ANP – PRH 14, onde se faz necessário um estágio na área de Petróleo e Gás.

Durante este período, foram realizados: atividades relacionadas às necessidades do LCQ, pesquisa bibliográfica, revisão e aprimoramento do Procedimento para a determinação de Sulfetos em Águas e Efluentes por método iodométrico e interpretação, operação e confecção do Procedimento da Determinação de Sulfetos em Águas e Efluentes utilizando UV.

2. Objetivos

O presente estágio supervisionado teve como principal objetivo integrar os conhecimentos acadêmicos adquiridos principalmente em disciplinas obrigatórias e complementares pertencente a grade curricular do Curso de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN.

3. Histórico da Empresa

3.1. O CTGÁS

Constituído em regime de parceria entre SENAI e a PETROBRÁS, o CTGÁS adota dois modelos de gestão de tecnologias:

- o modelo dos Centros de Excelência da PETROBRÁS e
- o modelo dos Centros Nacionais de Tecnologia – do SENAI.

Através de uma rede que integra empresas, universidades e outras entidades do país e do exterior o CTGÁS contribui para projetar a imagem do Brasil no cenário tecnológico internacional, oferecendo produtos em nosso País e no estrangeiro.

O CTGÁS atende às demandas tecnológicas do mercado do gás natural, atuando através de suas unidades de negócios de Educação Profissional, Informação Tecnológica, Pesquisa Aplicada e Assessoria Técnica e Tecnológica. O investimento no período 1998/2001 é de R\$ 45.000.000,00, sendo a participação da PETROBRAS de 40% e a do SENAI de 60%.

□ **Objetivos do CTGÁS**

- ↳ Aumentar a disponibilidade e a confiabilidade dos sistemas de utilização do gás natural e de outros combustíveis gasosos;
- ↳ Conscientizar e promover a utilização da energia de gás natural enfatizando aspectos de custo, eficiência, segurança e impacto ambiental;
- ↳ Contribuir para o aumento da competitividade das indústrias com a utilização do gás natural;
- ↳ Maximizar a eficiência energética dos sistemas de consumo para todos os segmentos de aplicação do GN;

- ↳ Contribuir para a melhoria das condições ambientais do país, a partir do incentivo para a utilização da energia do gás natural em substituição a outras fontes ou insumos energéticos.

3.2. Unidade de Negócios e Pesquisa Aplicada (UNPA)

□ Objetivo

Aumentar a competitividade das indústrias com a utilização do gás natural e maximizar a eficiência energética dos sistemas de consumo para todas as cadeias produtivas, criando diferenciais de competitividade auto-sustentáveis através do atendimento à demanda de mercado nacional em tecnologias do gás natural, com o desenvolvimento de projetos de pesquisa aplicada e transferência tecnológica, nas áreas de atuação do CTGÁS.

□ Laboratórios e Projetos da UNPA

- ↳ Laboratório de Caracterização Química;
- ↳ Laboratório de Metrologia Dimensional, Pressão e Temperatura;
- ↳ Laboratório de Medição de Vazão de Gás;
- ↳ Laboratório de Combustão;
- ↳ Laboratório de Testes de Equipamentos;
- ↳ Laboratório de Caracterização Sólida;
- ↳ Laboratório de Caracterização Líquida;
- ↳ Laboratório de Simulação Numérica;
- ↳ Laboratório de Processamento de Gás Natural.
- ↳ Projeto de Transferência de Tecnologia com o Canadá;
- ↳ Implantação de Carteira de Projetos de P&D;

Capítulo II

4. *Fundamentação Teórica*

□ *Gás Natural*

O gás natural é um combustível fóssil, encontrado em rochas porosas no subsolo, podendo estar associado ou não ao petróleo.

- a) **Gás associado (GA):** é aquele que, no reservatório, está dissolvido no óleo ou sob a forma de capa de gás. Neste caso, a produção de gás é determinada diretamente pela produção do óleo. Caso não haja condições econômicas para a extração, o gás natural é reinjetado na jazida, ou queimado, a fim de evitar o acúmulo de gases combustíveis próximos aos poços de petróleo. O GA é mais interessante do ponto de vista econômico, devido ao grande acúmulo de propano e de hidrocarbonetos mais pesados.
- b) **Gás não associado:** é aquele que, no reservatório, está livre ou em presença de quantidades muito pequenas de óleo. Neste caso, só se justifica comercialmente produzir o gás. As maiores ocorrências de gás natural no mundo são de GA.

Sua formação resulta do acúmulo de energia solar sobre matérias orgânicas soterradas em grandes profundidades, do tempo pré-histórico, devido ao processo de acomodação da crosta terrestre. É composto por gases inorgânicos e hidrocarbonetos saturados, predominando o metano e, em menores quantidades o propano e o butano, entre outros.

No estado bruto, apresenta também baixos teores de contaminantes, como o nitrogênio, o dióxido de carbono, a água e compostos de enxofre.

Mais leve que o ar, o gás natural dissipa-se facilmente na atmosfera em caso de vazamento. Para que se inflame, é preciso que seja submetido a uma temperatura superior a 620°C. A título de comparação, vale lembrar que o álcool se inflama a 200°C e a gasolina a 300°C. Além disso, é incolor e inodoro,

queimando com uma chama quase imperceptível. Por questões de segurança, o GN comercializado é odorizado com mercaptanas (compostos orgânicos de enxofre).

A principal vantagem do uso do gás natural é a preservação do meio ambiente. Além dos benefícios econômicos, o GN é um combustível não-polvente. Sua combustão é limpa, razão pela qual dispensa o tratamento dos produtos lançados na atmosfera. É um ótimo substituto para as usinas a lenha e nucleares, diminuindo os níveis de poluição, de desmatamento e de acidentes ambientais.

Sua composição pode variar dependendo do fato do gás estar associado ou não ao óleo, ou de ter sido ou não processado em unidades industriais. A composição básica inclui metano, etano, propano e hidrocarbonetos de maior peso molecular (em menores proporções). Normalmente ele apresenta baixos teores de contaminantes como nitrogênio, dióxido de carbono, água e compostos de enxofre.

□ *Enxofre*

O enxofre (com distribuição na crosta terrestre de aproximadamente 400 ppm) se encontra nos solos e rochas, como enxofre em proteínas e como mineral em sulfeto metálico, em estado elementar ou como sulfato. Como o nitrogênio, o enxofre é um componente importante da matéria viva, e mostra em muitos aspectos um ciclo semelhante. As formas reduzidas de ambos os elementos sulfeto de hidrogênio (H_2S) e amônia (NH_3), são caracterizados por um intenso cheiro como também instabilidade em água (facilmente oxidado), evaporação dependente do pH. Ambos compostos de hidrogênio apresentam uma forma na qual os elementos são levados diretamente pelos organismos e são liberados novamente pelas raízes ou na decomposição. Sua presença em água indica diretamente a existência de tais processos, isso faz deles indicadores de

contaminação importante. Seus limites de tolerância devem estar mais baixos do que seus limites de toxicidade. Ambos são oxidados em águas superficiais a sulfato, ou respectivamente nitrato, sais neutros estáveis, que ficam em água tratada, em perfeito estado do ponto de vista químico.

O H_2S ao reagir com o oxigênio da atmosfera passa a forma SO_2 e este a SO_3 , que quando em contato com vapor de água forma H_2SO_4 , produzindo assim a chuva ácida, causadora de uma série de danos ao ser humano e ao meio ambiente. O H_2S ainda, quando presente em tubulações, causa uma série de inconveniências, destacando-se a corrosão.

Na decomposição bacteriana de proteínas vegetais e animais forma-se sulfeto de hidrogênio além de metilmercaptana (metanotiol) CH_3-SH , sulfeto de dimetila CH_3-S-CH_3 e dissulfeto de dimetila $CH_3-S-S-CH_3$. O odor característico pode ser reconhecido facilmente (por exemplo: ovos podres), onde não pode ser recuperado por quantidades maiores de aminas liberadas como por exemplo putrescina e cadaverina (1,4-diaminobutano e 1,4-diaminopentano na carne em decomposição) ou trimetilamina (na decomposição de peixe). A primeira vista não se difere o odor de quantidades pequenas de sulfeto de hidrogênio do causado por sulfeto de metileno.

O sulfeto de hidrogênio se apresenta em águas ácidas completamente na forma gasosa hidrossolúvel H_2S , em águas alcalinas até pH 9 apresenta-se parcialmente nesta forma. Os íons hidrogenossulfeto HS^- e dissulfeto S^{2-} são inodoros, de maneira que em águas no intervalo de coexistência H_2S/HS^- o odor que existe é atribuído à porção de H_2S , isto é, não representa os sulfetos totais.

Nos solos das áreas de umidade moderada são encontrados 0,01 - 1%, com média 0,05%, de enxofre, principalmente nas camadas de húmus em forma dos aminoácidos e algumas proteínas. Este depósito representa uma reserva nutricional para as plantas, as quais podem se degradar lentamente, segundo a

necessidade. O H_2S livre é tóxico para muitas plantas que se formam nos solos pantanosos. Em solos secos suficientemente ventilados são formados sulfatos que também podem ser incorporados pelas plantas, para então, serem reduzidos no processo de formação de aminoácidos. Devido à sua solubilidade em água, os sulfatos se separam facilmente do solo e passam para a água subterrânea, onde são transportados para os rios onde se acumulam nas áreas secas, em camadas horizontais de terra mais profundas.

Nas lamas de decomposição dos solos marinhos e pântanos onde havia matéria protéica, em alguns casos também sulfatos, na ausência de oxigênio, isto é, em condições anaeróbicas, a proteína de enxofre pode ser reduzida por bactérias a sulfeto de hidrogênio e a sulfeto de ferro II, estas condições são as que predominam nas camadas profundas, mal ventiladas, como por exemplo, no Mar Negro, como também em determinadas desembocaduras de rios, ricas em produtos alimentícios, esgotos e lagos altamente eutrofizados. Para a fauna da água, isto é uma situação muito crítica, desde que algum distúrbio maior de contaminantes cause a morte da massa de peixes que se encontra nas camadas de água superiores, onde a água é geralmente rica em oxigênio e livre de H_2S . Zonas anaeróbicas são encontradas geralmente em aquários sob camadas de lamas de decomposição e de areia aparentemente limpa.

Os pântanos com sulfetos aparecem especialmente se, em terras de águas salobras, apresentam uma cor típica de cinza azulado a negro, o que entre outras coisas é produzido por hidrotroilita, $FeS.nH_2O$.

A transformação de matéria orgânica em petróleo passa uma parte de proteína de enxofre, contido originalmente nos organismos, a petróleo e daí as águas que estão nas camadas de petróleo. O sulfeto de hidrogênio existente nos mananciais de águas em terrenos de vulcão em extinção ou ativo, assim como em lagos em águas em contato com depósitos de areia com enxofre e outros sulfetos metálicos tem por diferença uma origem puramente mineral. Há uma série de

indústrias, as quais podem originar águas residuais que contêm sulfeto de hidrogênio. Pertencem a este tipo matadouros, fábricas de couro, fábricas de papel, seda de viscose e de linha, fábricas de gás, metalúrgicas e companhias de aquecimento, como também certas indústrias químicas.

O sulfeto total é um componente padrão em solos fecais, águas de adubo e águas residuais comuns. As relações de quantidade de enxofre para nitrogênio em plantas (aproximadamente 1:8) e animais (aproximadamente 1:15) devem ser encontradas teoricamente em águas impuras por produtos de putrefação e decomposição, isto ilustra que o sulfeto de hidrogênio é um indicador de contaminação, mais sensível que o íon clássico para isto, o íon amônio.

Como limite de introdução de valor para águas residuais a prescrição Suíça de 8 de dezembro de 1975 é 0,1 ppm (introdução em águas) e 1 ppm (em introdução em estabelecimentos públicos de águas residuais). Neste último, o projeto da província alemã de Baden-Württemberg permite 10 ppm. Um problema técnico é a oxidação bacteriana do sulfeto de hidrogênio a ácido sulfúrico, onde se alcançam valores de pH inferiores a 1, onde tubos de concreto podem ser atacados.

5. Atividades Propostas

- ❑ Análise por Iodometria de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes;
- ❑ Análise por UV de resultados titulométricos obtidos no item anterior;
- ❑ Customização de relatórios;
- ❑ Pesquisa bibliográfica;
- ❑ Operação prática de equipamentos de análise via úmida;
- ❑ Desenvolvimento e otimização de atividades administrativas (confecção de relatórios, emissão de SMS, etc.);
- ❑ Avaliação estatística de desvios metrológicos;

- ❑ Avaliação e otimização das normas, métodos e procedimentos do laboratório;
- ❑ Interpretação, operação e confecção de metodologia de análise referente ao UV;
- ❑ Participação no processo de credenciamento do laboratório, junto ao INMETRO, no seguinte ensaio: determinação de sulfetos totais em águas e efluentes;
- ❑ Colaboração nos projetos coordenados pelo LCQ: avaliação da qualidade do gás natural distribuído no Brasil; atualização e operação do LCQ; tratamentos de efluentes; e, implantação da unidade de gás natural.

6. Atividades Realizadas

Durante o estágio, foram realizadas as seguintes atividades:

- ❑ Análise por Iodometria de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes, procedimento Anexo I;
- ❑ Interpretação, operação e esboço da metodologia de análise referente ao UV;
- ❑ Construção da curva de calibração para análise por UV de sulfetos totais em água e efluentes; para a sua construção utilizamos soluções de Na₂S com concentrações previamente definidas, de 1 a 3 ppm de HS-S. Na construção desta curva, seguiu-se o método do azul de metileno, que consiste em: o sulfeto de hidrogênio reage com o dicloro de N,N'-dimetil-1-4-fenileno de amônio dando a cor azul claro de leucometileno que então é oxidado com sulfato de ferro(III) dando azul de metileno.
- ❑ Pesquisa bibliográfica;
- ❑ Operação prática de equipamentos de análise via úmida;
- ❑ Desenvolvimento e otimização de atividades administrativas;
- ❑ Avaliação e otimização das normas, métodos e procedimentos do laboratório;

- ❑ Colaboração nos projetos coordenados pelo LCQ: atualização e operação do LCQ e tratamentos de efluentes;
- ❑ Visita para amostragem do Gás Natural a alta pressão;
- ❑ Participação no I Seminário Técnico Sobre Medição de Gás Natural – CTGAS/RN;
- ❑ Curso de Estatística Básica Aplicada ao Laboratório;
- ❑ Seminário de Gestão Ambiental Ligada as Atividades de Petróleo e Gás – CTGAS/RN;
- ❑ Apresentação do trabalho “Alta Pressão: Vilão ou Aliado na Análise da Composição dos Constituintes do Gás Natural Via Cromatografia Gasosa” no 1º Congresso Brasileiro de P & D em Petróleo e Gás – Natal/RN.

7. Resultados e Discussões

A figura 1, mostra os valores utilizados para construção da curva de calibração para análise de sulfetos por UV.

Fig. 1: Curva de calibração para análise de sulfetos

De acordo com a figura 1, percebemos que as leituras dessas concentrações deram resultados confiáveis de 1 a 2,5 ppm, porém em 3 ppm verificou-se um desvio que deve ser melhor estudado com outras análises.

Podemos ainda verificar que a curva de absorvância em todas as concentrações foram compatíveis com a literatura, onde se verifica um pico acentuado em 665 nm, de acordo com a figura 2. Para este comprimento de onda o branco não mostra praticamente nenhuma absorvância.

Fig. 2: curva de absorvância característica de sulfetos

8. *Dificuldades encontradas*

- Trabalhar com método iodométrico, despertou dificuldades no preparo de algumas soluções, dada a qualidade das mesmas não corresponder às exigências de pureza e especificações contidas nos respectivos rótulos, acarretando muito tempo de trabalho desperdiçado com resultados conflitantes.
- O tempo decorrido no processo de aquisição de alguns reagentes, dificultou a realização de alguns ensaios.
- O conhecimento da nomenclatura de conexões e dispositivos utilizados na montagem de instalações de gás natural.

9. *Conclusões*

No aspecto do aprendizado técnico, acredito ter tido a possibilidade de por em prática os conhecimentos acadêmicos, sentir as dificuldades de se trabalhar com métodos iodométricos e perceber a importância da análise para a determinação de sulfetos em água e efluentes. Ficou claro a importância de se fazer um bom uso da literatura para resolução de problemas cotidianos em um laboratório, no que diz respeito a análises químicas.

A construção da curva padrão é imprescindível para a análise posterior de sulfetos por UV, a construção desta curva segue-se pelo método do azul de metileno.

No que se refere ao relacionamento profissional, pude perceber a importância de um ambiente agradável com pessoas competentes que apóiam e acompanham o desenvolvimento do colega de trabalho.

Como conluinte do Curso de Engenharia Química, sinto a necessidade de conhecermos e aprendermos mais sobre Processamento Industrial, incluindo plantas de petróleo e Gás, já que nosso Estado tem um futuro promissor nesta área.

10. Referências Bibliográficas

- CETREL S.A., Instrução operacional – Determinação de Sulfetos Totais: Método Iodométrico, IO-5.0-01-15, 2000.
- Centro de Tecnologia Ambiental, Titulometria – (S²⁻) - Sulfeto
VOGEL, A. I.; Análise Química Quantitativa, 5 ed., pp 325, LTC, São Paulo, 1992.
- MORITA, T., ASSUMPÇÃO, R. M. V.; Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização – preparação – purificação, 2 ed., Edgard Blücher, São Paulo, 1998.
- www.ctgas.com.br
- www.gasenergia.com.br
- www.anp.gov.br
- www.petrobras.com.br
- LAUTH H. C. Berichte 9, 1035 (1876).
- CARO H. Deutsches Patente Nr. 1886, vol 15. 12. 1877.
- FISCHER E. Berichte 16, 2234 – 2236 (1883).
- LINDSAY W. G. School of Mines Quarterly 23, 24 – 27(1901). Ref.: Chem. Zentralbl. 77Q ('1902) II.
- FOGO J. K. y POPOWSKY M. Anal. Chem. 21,732-734 (1949).
- RABINOWITCH E. y EPSTEIN LF. J. Am. Chem. Soc. 63, 69 – 78 (1941).
- HOFMANN K. y HAMM R. Z. anal. Chem. 232, 167 – 172 (1967).

- ZUTSHI P. K. y MAHADEVAN T. N. Talanta 17, 1014 – 1018 <1970).
- BUDD M. S. y BERWICK H. A. Anal. Chem. 24, 1536-1540 (1952).
- QUENTIN K-E. y PACHMAYR F. Vom Wasser 26, 79-93 (1961).
- SONNENSCHNEIN W. y SCHAFER K. Z. anal. Chem. 140, 15 – 25 (1953).
- KADOTA H. y ISHIDA Y. Annual Review of Microbiology 26, 127-738 (1972).

Anexo - **Procedimento da determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes por via iodométrica;**

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:5/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

1. Objetivos

Descrever o método de determinação titulométrica de sulfeto total e de sulfeto dissolvido em amostras de águas naturais, águas de abastecimento, industriais e residuais.

2. Referências

CETREL S.A., *Instrução operacional – Determinação de Sulfetos Totais: Método Iodométrico*, IO-5.0-01-15, 2000.

Centro de Tecnologia Ambiental, *Titulometria – (S²⁻) - Sulfeto*

VOGEL, A. I.; *Análise Química Quantitativa*, 5 ed., pp 325, LTC, São Paulo, 1992.

MORITA, T., ASSUMPÇÃO, R. M. V.; *Manual de soluções, reagentes e solventes: padronização – preparação – purificação*, 2 ed., Edgard Blücher, São Paulo, 1998.

3. Definições

3.1. Limite de detecção do método: Concentrações de sulfetos superiores a 1,0 mg/l (1ppm).

4. Desenvolvimento

4.1. Introdução

O sulfeto encontra-se com freqüência em águas subterrâneas, especialmente em fontes termiais. Sua presença em águas residuais é mais expressiva decorrente da decomposição da matéria orgânica, presente nestas águas.

Despejos aquosos contendo sulfetos contaminam a atmosfera com gás sulfídrico, este por sua vez, apresenta um odor desagradável de ovos podres, além de ser extremamente tóxico, podendo levar até mesmo a morte quando inalado em

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:6/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

determinadas concentrações. O H₂S ao reagir com o oxigênio da atmosfera passa a forma SO₂ e este a SO₃, que quando em contato com vapor de água forma H₂SO₄, produzindo assim a chuva ácida, causadora de uma série de danos ao ser humano e ao meio ambiente. O H₂S ainda, quando presente em tubulações, causa uma série de inconveniências, destacando-se a corrosão.

Este método poderá ser utilizado também na determinação de sulfetos em fluidos de perfuração base água.

4. 2. Condições Gerais

4.2.1. Princípio do Método

O método baseia-se na reação do íon sulfeto com o iodo em meio ácido, conforme a equação abaixo:



O sulfeto, presente na amostra reage com o iodo em meio ácido, sendo oxidado a enxofre. O iodo remanescente é determinado por titulação com tiosulfato de sódio, em presença de goma de amido (indicador).

Nota: Sulfetos insolúveis em meio ácido não são determinados.

4.2.2. Interferentes

Este método sofre interferência de quaisquer substâncias redutoras que reajam com o iodo, tais como o tiosulfato, o sulfito e compostos orgânicos, tanto sólidos como dissolvidos.

4.2.3. Faixa de trabalho

Recomenda-se aplicar este método para a faixa de trabalho compreendida entre 1 mg de sulfeto/L a 20 mg de sulfeto/L, ou seja, de 1 a 20 ppm.

4.3. Materiais necessários para a realização da análise

4.3.1. Equipamentos

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:7/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

- Bureta automática

4.3.2. Vidrarias

- Recipientes de vidro, com rolha esmerilhada, de 100, 300, 500 e 1000 mL de capacidade;
- Recipientes lavadores de gás, com junta esmerilhada e capacidade de 250 ou 500 ml;
- Balões volumétricos com capacidade de 500 e de 1000 ml;
- Balão de fundo chato com capacidade de 500 ml;
- Frasco kitassato;
- Funil de separação graduado com capacidade de 100 ml;
- Funil de filtração;
- Erlenmeyer com 500 ml de capacidade;
- Bureta graduada de vidro, com torneira de TEFLON de 50 ml de capacidade.

4.3.3. Reagentes e soluções (consultar anexo I para preparo e anexo II sobre segurança)

- Solução padrão de iodo 0,025 N;
- Solução padrão de tiosulfato de sódio 0,025 N;
- Solução indicadora de amido;
- Solução de ácido clorídrico 6,0 N;
- Solução de hidróxido de sódio 6,0 N;
- Solução de cloreto de alumínio 6,0 N;
- Solução de acetato de zinco 2,0 N.

4.3.4. Materiais Auxiliares

- Espátulas;
- Suporte para buretas;

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:8/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

- Garras para buretas;
- Pinças;
- Mangueira em látex com diâmetro interno de aproximadamente 5 mm;
- Papel para filtração rápida;
- Rolhas de borracha;
- Linha de distribuição de vácuo.

4.4. Procedimento Experimental

4.4.1. Amostragem e Preservação da Amostra

4.4.1.1. Coletar as amostras em frascos de vidro de boca estreita, com rolha esmerilhada ou em frascos plásticos com tampa roscada, tendo-se o cuidado para se obter amostras com mínima aeração, ou seja, o recipiente deve ser completamente cheio com a amostra e fechado hermeticamente;

4.4.1.2. As amostras devem ser analisadas no período máximo de 4 horas quando mantidas à temperatura de 4 °C. Para períodos mais longos e, com duração máxima de 7 dias, as amostras devem ser preservadas, aplicando-se os procedimentos descritos nos itens **4.4.2** e **4.4.3**.

4.4.2. Amostras para Determinação de Sulfeto Total

4.4.2.1. Adicionar 0,2 ml de solução de acetato de zinco 2,0 N para cada 100 ml de amostra no frasco de amostragem, enchendo-o completamente com a amostra, sem reter ar. Fechar o frasco hermeticamente.

4.4.2.2. Acertar o pH entre 6 e 9 com solução de hidróxido de sódio 6 N. Fechar o frasco e agitar por 1 minuto. No precipitado obtido deve ser determinado o teor de sulfeto total.

4.4.3. Amostras para determinação de Sulfetos Dissolvidos

 	Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
		EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada		PÁG/FLS:9/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes		Data: 30/07/04

4.4.3.1. Adicionar 0,6 ml de solução de hidróxido de sódio 6,0 N, para cada 300 ml de amostra no frasco de amostragem

Nota: Deixar o recipiente totalmente preenchido e sem retenção de ar.

4.4.3.2. Fechar o frasco hermeticamente.

4.4.3.3. Adicionar 0,6 ml de solução de cloreto de alumínio 6,0 N para cada 300 ml de amostra e fechar o frasco, evitando reter ar.

4.4.3.4. Agitar manualmente o recipiente vigorosamente por aproximadamente 3 minutos.

Nota: Os movimentos são para frente e para trás em torno do eixo transversal do frasco, espere flocular e deixe decantar por 15 minutos.

4.4.3.5. Transferir, por sifonação, o sobrenadante clarificado para outro frasco de amostragem de 100 ml, contendo 0,2 ml de solução de acetato de zinco, enchendo-o completamente, sem reter ar.

Nota: Visando obter uma melhor clarificação da amostra, pode-se usar maiores quantidades das soluções de hidróxido de sódio 6,0 N e de cloreto de alumínio 6,0 N. Entretanto, estas proporções devem ser mantidas.

4.4.4. Tratamento para Eliminar Interferentes

4.4.4.1. Amostra Original

4.4.4.1.1. Transferir 250 ml da amostra não preservada para um balão de fundo chato.

4.4.4.1.2. Colocar, em cada um dos frascos lavadores (ver Anexo III), 5 ml da solução de acetato de zinco 2,0 N e 95 ml de água.

4.4.4.1.3. Montar a aparelhagem, conforme figura 1 apresentada no ANEXO III.

4.4.4.1.4. Com a aparelhagem conectada através de rolhas de borracha e de mangueiras em látex, adicionar, lentamente, 10 ml de ácido sulfúrico

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:10/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

concentrado, contido no funil de separação, ao balão que contém a amostra, fechando em seguida a torneira do funil de decantação.

4.4.4.1.5. Passar o gás de arraste (nitrogênio) através da amostra, por 1 hora, para que todo o gás sulfídrico formado seja arrastado para o primeiro frasco lavador. Apenas uma pequena parte do sulfeto é fixada no segundo frasco lavador.

4.4.4.2. Amostra Preservada

4.4.4.2.1. Filtrar, a vácuo, todo o conteúdo do frasco do item **4.4.4.1.**

Nota: Para amostras com baixo teor de sulfeto, a filtração não é recomendada. Proceder conforme item **4.4.4.1.**

4.4.4.2.2. Medir o volume do filtrado em recipiente graduado, descartando-o a seguir.

4.4.4.2.3. Lavar o frasco da amostra com água, filtrando a seguir.

4.4.4.2.4. Transferir o papel de filtro para o balão de fundo chato e adicionar 250 ml de água.

4.4.4.2.5. Proceder conforme itens **4.4.4.1.1** a **4.4.4.1.5.**

4.4.5. Execução do Ensaio

4.4.5.1. Em um frasco de 500 ml contendo solução de iodo 0,025 N, adicionar quantitativamente os conteúdos dos dois frascos lavadores obtidos conforme o item **4.4.4.**

Nota: Caso a concentração de sulfeto seja alta, pode-se tomar apenas uma alíquota da mistura dos conteúdos dos frascos lavadores, desde que se quantifique esta alíquota em relação ao total.

4.4.5.2. Adicionar solução de iodo, em excesso, até a amostra apresentar uma leve coloração da solução de iodo, anotando o seu volume.

4.4.5.3. Adicionar 5 ml de ácido clorídrico 6,0 N, fechar o frasco e agitar.

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:11/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

4.4.5.4. Titular, em seguida, com tiosulfato de sódio 0,025 N, usando solução de amido como indicador, adicionando o titulante lentamente, até o ponto de viragem (mudança de coloração do indicador de azul para incolor).

4.4.5.5. Fazer um ensaio em branco, conforme os itens **4.4.5.1** a **4.4.5.4**.

4.4.6. Resultados e Cálculos

O teor de sulfeto, em mg/L (ppm), deve ser calculado usando-se a seguinte equação:

$$\text{Teor de Sulfeto (mg/l)} = \frac{((f_1 \cdot V_1 - f_t \cdot V_2) - (f_1 \cdot V_3 - f_t \cdot V_4)) \times (0,025 \cdot 16.000)}{V_a}$$

Onde:

V_1 = volume gasto da solução de iodo 0,025 N para titular a amostra, em ml;

V_2 = volume gasto da solução de tiosulfato 0,025 N para titular a amostra, em ml;

V_3 = volume gasto da solução de iodo 0,025 N para titular o branco, em ml;

V_4 = volume gasto da solução de tiosulfato 0,025 N para titular o branco, em ml;

f_1 = fator de padronização da solução de iodo 0,025 N;

f_t = fator de padronização da solução de tiosulfato 0,025 N;

V_a = volume tomado da amostra, em ml;

5. Anexos

Este procedimento operacional contem 2 anexos:

ANEXO I – Informações de segurança e metodologia de preparo das soluções.

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:12/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

ANEXO II – Esquema de montagem para realização do ensaio.

6. Revisão

Esta Norma de Procedimento está sujeita a revisão por quaisquer dos órgãos envolvidos.

Comentários e/ou sugestões para o aprimoramento desta norma devem ser propostos através do canal de comunicação mais adequado ao órgão interessado. Uma vez aprovada a alteração, ela deve ser registrada no cabeçalho da norma, alterando-se o número da revisão.

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:13/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

ANEXO I

OBSERVAÇÕES E CUIDADOS

- Separar antecipadamente todos os materiais necessários para a realização da análise;
- Realizar o procedimento em capela provida de sistema de exaustão;
- Usar Equipamentos de Proteção Individual – EPI's
- Todos os reagentes usados no preparo das soluções devem apresentar grau P.A.;
- Toda referência à água deve ser entendida como água destilada;
- Usar a capela e Equipamentos de Proteção Individual – EPI's.
- As metodologias para padronização encontram-se nos livros do MORITA e do VOGEL citados nas referências deste procedimento.

ÁCIDO CLORÍDRICO - MANUSEIO

- ATENÇÃO: Venenoso e corrosivo. Pode ser fatal se ingerido;
- Líquido e vapor causam severas queimaduras;
- Não respirar vapores e névoas;
- Evitar contato com olhos, pele e vestimentas;
- Afrouxar a tampa do frasco cuidadosamente, quando for abri-lo;
- Diluir pela adição do ácido na água, NUNCA o contrário;
- Guardar o frasco bem fechado em capelas resistentes ao ácido;
- Usar com ventilação adequada;
- Usar óculos e roupas de proteção, quando manusear com o ácido;

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:14/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

ANEXO I (Continuação)

- Manter o frasco fechado, quando não estiver em uso;
- Lavar as mãos após o manuseio.

Solução de ácido clorídrico 6,0 N

Adicionar, lentamente, 250 ml de ácido clorídrico (HCl) concentrado a 250 ml de água.

DICROMATO DE POTÁSSIO - MANUSEIO

- Altamente tóxico e cancerígeno;
- Forte agente oxidante;
- Estocar em local seco e frio, longe de substâncias facilmente oxidáveis e orgânicas;
- Usar EPI' s apropriados quando manusear o produto;
- Usar com ventilação adequada.

Solução de dicromato de potássio 0,025 N

Dissolver 1,226 g de dicromato de potássio ($K_2Cr_2O_7$), previamente seco a 105 °C por 2h, em água e avolumar a 1000 mL.

HIDROXIDO DE SÓDIO - MANUSEIO

- ATENÇÃO: Corrosivo. Pode causar severas queimaduras e cegueira;

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:15/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

ANEXO I (Continuação)

- Mistura rápida com a água causa uma violenta reação com evolução de calor;
- Antes de usar, assegurar-se das informações sobre procedimentos e medidas de segurança;
- Não manter contato do reagente com a pele, olhos e vestimentas;
- Evitar respirar a poeira ou névoa;
- Não ingerir;
- Quando manusear com o reagente, usar os Equipamentos de proteção Individuais (EPI's) apropriados;
- Quando misturar com água, adicionar vagarosamente na superfície da solução, para evitar respingos violentos. Na preparação de soluções, não usar água quente, limitar a elevação de temperatura, com agitação, a 10 °C/min ou limitar a temperatura máxima da solução a 90 °C.

Solução de hidróxido de sódio 6,0 N

Dissolver 240 g de hidróxido de sódio (NaOH) em água e diluir a 1000 mL;

NITROGÊNIO- MANUSEIO

- Gás comprimido sob alta pressão;
- O nitrogênio reduz a quantidade de oxigênio necessária à respiração;
- Manter a válvula do cilindro fechada, quando não estiver em uso;
- Não estocar cilindros em locais que não tenham ventilação adequada;
- Usar sempre uma válvula reguladora de pressão;

 	Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
		EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada		PÁG/FLS:16/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes		Data: 30/07/04

ANEXO I (Continuação)

- Manter a válvula redutora fechada antes de abrir a válvula do cilindro;
- Não transferir o gás de um cilindro para outro;
- Não fazer mistura de gases no cilindro;
- Nunca deixar o cilindro cair;
- Assegurar de que o cilindro está preso no suporte;
- Não ficar na frente da saída da válvula do cilindro durante manuseio;
- Não expor o cilindro aos raios solares e manter longe do calor;
- Manter o cilindro longe de ambiente corrosivo;
- Não usar cilindros que não estejam identificados;
- Não usar cilindros amassados ou danificados;
- Não usar para inalação.

TIOSULFATO DE SÓDIO - MANUSEIO

- Pouco tóxico para o homem;
- Se ingerido em grande quantidade pode ocasionar diarreia;

Solução de tiosulfato de sódio 0,025 N

- Dissolver 6,205g de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em água destilada. Adicionar 1,5 mL de NaOH 6N ou 0,4 g de NaOH sólido e diluir a 1000 mL.

Padronização: Pipetar 5 mL da solução de dicromato de potássio 0,025N, transferir para um erlenmeyer de 250 mL, adicionando a seguir, 40 mL de água destilada, 0,5 g de KI, livre de iodato, e 0,5 mL de H_2SO_4 concentrado.

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:17/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

ANEXO I (Continuação)

Deixar em repouso no escuro por 6 minutos. Adicionar algumas gotas da solução de amido e proceder a titulação com solução de tiosulfato a ser padronizada até o ponto de viragem da cor azul para incolor. Proceder os cálculos. Observação: A solução de Tiosulfato de sódio é relativamente instável. Por isso deve ser armazenada sob refrigeração ($< 4^{\circ}\text{C}$) e em frasco ambar. O ideal é que sempre que for utilizada seja também padronizada com o procedimento acima descrito.

Solução de cloreto de alumínio 6,0 N

Dissolver 96,5358 g de cloreto de alumínio hexahidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e diluir a 200 mL de água.

Solução de acetato de zinco 2,0 N

Dissolver 220 g de acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) em aproximadamente 870 mL de água, transferir para um balão volumétrico e completar volume para 1000 mL.

Solução de iodo 0,025 N

Dissolver 20 a 25 g de iodeto de potássio (KI) em cerca de 100 ml de água e adicionar 3,2 g de iodo. Após dissolução, avolumar a 1000 ml com água. Padronizar por titulação com solução de tiosulfato de sódio, utilizando solução indicadora de amido.

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:18/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

ANEXO I (Continuação)

Padronização: Transferir 25 ml da solução de iodo para um erlenmeyer de 250 ml, diluir a 100 ml, adicionar a solução padrão de tiosulfato até a cor amarelo-pálida, acrescentar 2 ml da solução de amido, titular com a solução de tiosulfato, com concentração aproximada de 0,025 N, até a solução ficar incolor, anotar o volume e proceder os cálculos.

Observações: Conserva-se melhor em pequenos frascos com rolha de vidro. Os frascos devem estar completamente cheios e ficar em ambiente escuro e fresco.

Solução indicadora de amido

Preparar uma pasta com 5 g de amido solúvel em quantidade mínima de água e adicioná-la a 800 mL de água fervendo, agitando sempre. Diluir a 1000 mL, deixar ferver por alguns minutos e manter em repouso por uma noite, coberto. Usar o sobrenadante, preservando-o com algumas gotas de solução de ácido salicílico a 1,25 g/L ou tolueno.

		Laboratório de Caracterização Química	COD: PE-CTG- XX
			EDIÇÃO/REVISÃO: 1/0
Cópia Controlada			PÁG/FLS:39/13
Determinação de Sulfetos Totais em Águas e Efluentes			Data: 30/07/04

ANEXO II

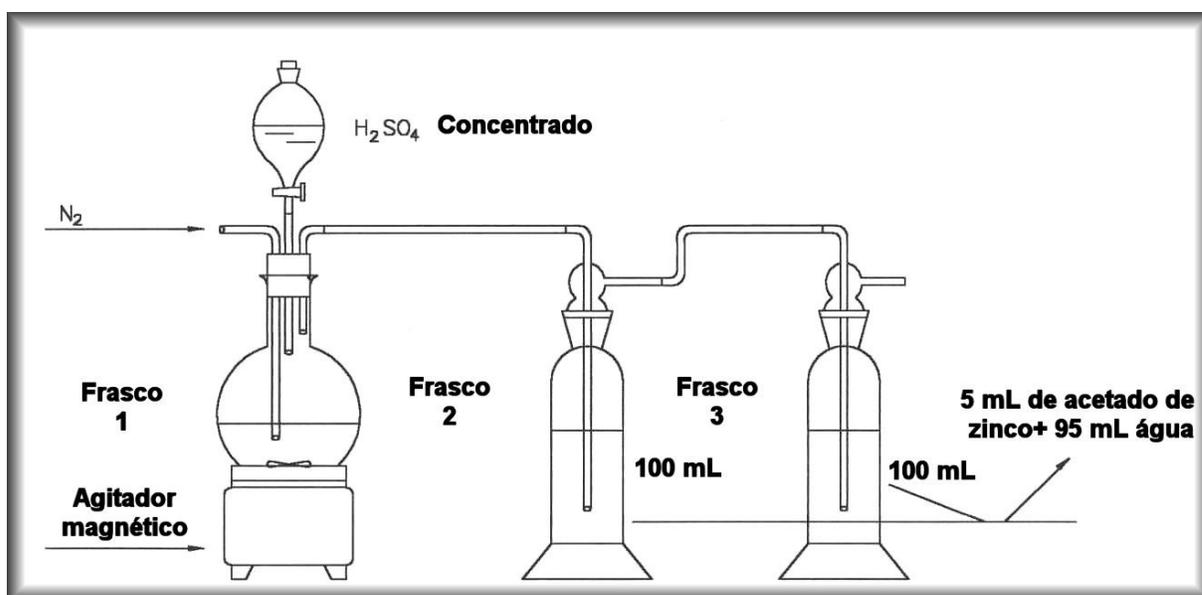


FIGURA 1: MONTAGEM DO SISTEMA VISANDO A ELIMINAÇÃO DE INTERFERENTES