

## *Monografia*

# **Tratamento de águas produzidas em campos de petróleo através da degradação fotoquímica do óleo utilizando um reator solar**

**André Luís Novais Mota**

**Natal, julho de 2003**

**MOTA, A. L. N.** - *Tratamento de Águas Produzidas em Campos de Petróleo Através da Degradação Fotoquímica do Óleo Utilizando um Reator Solar*. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia Ambiental e Processo de Fotodegradação, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. PhD. Osvaldo Chiavone Filho

Colaboradores: Doutorandos, Humberto Neves Maia e José Ermírio F. Maraes, e  
mestrando, Douglas do Nascimento Silva.

## **RESUMO**

---

Esse trabalho baseia-se na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons Fe (II), sob irradiação UV-Visível, a reação de foto-Fenton, aplicado no tratamento das águas produzidas em campos de petrolíferos e da gasolina de refinaria em solução aquosa, pela fotodegradação, respectivamente, do óleo e dos hidrocarbonetos presentes no efluente. Esse processo representa uma poderosa alternativa para a degradação de substâncias orgânicas contidas em efluentes aquosos, pois gera produtos mais biodegradáveis ou mesmo resulta na completa mineralização dos poluentes. Foram realizados experimentos de fotodegradação dos seguintes efluentes: fenol em meio aquoso (para investigar a influência da radiação solar no sistema foto-Fenton e testar o reator), gasolina de refinaria (com o intuito de verificar a influências das variáveis do processo) e água de produção (objetivo final do trabalho). Para a realização destes experimentos, foi utilizado um reator solar do tipo filme descendente. A solubilidade dos hidrocarbonetos na água e a influência destes composto sobre a pressão de vapor da mesma são fatores que podem interferir no processo fotoquímico em pesquisa. Com o objetivo de verificar estes parâmetros, foram realizados experimentos para determinação de equilíbrio-líquido-vapor (ELV) de hidrocarbonetos (decano e dodecano) e de água de produção, além da solubilidade do decano em água. Em trabalho paralelo, foi projetado e desenvolvido um dispositivo para medição dados de ELV a baixas pressões de fácil construção e baixo custo. Foram realizados experimentos para determinação de dados de ELV para o sistema acetona-água, objetivando averiguar a eficiência do equipamento proposto. Este trabalho teve o apoio do Programa de CAPES-PROCAD<sup>1</sup> (Programa de Cooperação acadêmica) e da Agência Nacional do Petróleo (ANP).

---

### **Palavras Chaves:**

- Fotoquímica; degradação; água de produção; foto-Fenton; reator solar; ebuliômetro.

*“A única coisa que interfere com meu  
aprendizado é a minha educação”*

Albert Einstein  
(★1879 – †1955)

Esta monografia é dedicada:

Aos meus pais e irmãos, que sempre me apoiaram em todos os momentos importantes de minha vida, e aos pandas das florestas de bambu da China, os quais, como nós, encontram-se em extinção na natureza.

# Agradecimentos

Ao Prof. Osvaldo Chiavone Filho pela orientação e dedicação prestadas no desenvolvimento deste trabalho.

Aos doutorandos Humberto Neves Maia de Oliveira e José Ermírio F. Moraes e ao mestrando Douglas do Nascimento Silva, pelas suas incomensuráveis contribuições para que este trabalho pudesse ter sido possível.

À PETROBRÁS – UN-RNCE, por prover o fornecimento das amostras de seus efluentes, de fundamental importância neste projeto.

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, pelo incentivo e investimento nos estudos da área de petróleo e gás natural e, conseqüentemente, na educação brasileira, pois, como já dizia Paulo Feire, se a educação sozinha não transforma a sociedade, sem ela, tampouco, a sociedade muda.

Ao Programa de Cooperação Acadêmica da CAPES, pelo estímulo dado para a união e trocas de conhecimentos entre pesquisadores de instituições diferentes.

Aos amigos de curso e, que durante cinco anos se fizeram presentes nos estudos, e demais colegas de trabalho, que, de alguma forma, contribuíram para a realização deste trabalho.

À graduanda de engenharia química, Kalyanne Keyly Pereira Gomes, pelo apoio moral e emocional demonstrado durante todo o período em que estivemos juntos.

RESUMO.....	1
1. Introdução .....	9
1.1 Fotodegradação de Poluentes Orgânicos Contidos em Águas Contaminadas Via Processo Oxidativo Avançado.....	9
1.2 Equilíbrio-líquido-vapor e Solubilidade Mútua .....	11
1.3 Projeto de um Dispositivo para Medição de Dados de Equilíbrio-líquido-vapor.....	12
2. Fundamentação Teórica .....	15
2.1 Fotoquímica .....	15
2.1.1 Absorção de Luz.....	16
2.1.2 Espectroscopia Eletrônica de Emissão .....	16
2.1.3 Leis da Fotoquímica .....	18
2.1.4 Estados eletronicamente excitados .....	19
2.1.5 Transferência de energia.....	22
2.1.6 Transformação e Classificação das Reações Fotoquímicas .....	23
2.1.6.1 Foto-reações adiabáticas.....	23
2.1.6.2 Foto-reações não-adiabática .....	24
2.1.7 Tipos de Reações Fotoquímicas .....	24
2.1.7.1 Fotooxidação .....	25
2.2 Processos Oxidativos Avançados .....	25
2.2.1 Processos Heterogêneos .....	27
2.2.2 Processos Homogêneos .....	27
2.2.2.1 Processo de Foto-Fenton .....	28
2.2.3 Tipos de Reatores Fotoquímicos .....	30
2.2.3.1 Reatores Solares .....	31
2.3 Equilíbrio Líquido-Vapor e Solubilidade Mútua.....	33
2.3.1 Dispositivos de medição de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV).....	34
3. Metodologia Experimental e Materiais .....	38
3.1 Degradação Fotoquímica .....	38
3.1.1 Degradação Fotoquímica do Fenol.....	39
3.1.1.1 Materiais e Reagentes Utilizados .....	40
3.1.1.2 Metodologia.....	40
3.1.2 Degradação Fotoquímica da Gasolina de Refinaria .....	40
3.1.2.1 Planejamento Experimental.....	41
3.1.2.2 Materiais e Reagentes Utilizados .....	42
3.1.2.3 Preparo do Efluente Mimetizado.....	43
3.1.2.4 Metodologia.....	43
3.1.3 Degradação Fotoquímica da Água de Produção .....	44
3.1.3.1 Materiais e Reagentes Utilizados .....	45
3.1.3.2 Metodologia.....	45
3.1.3.3 Métodos de Análises.....	46
3.2 Equilíbrio Líquido-Vapor e Solubilidade .....	47

3.2.1 Equilíbrio Líquido-Vapor do Decano .....	47
3.2.1.1 Materiais e Reagentes Utilizados .....	47
3.2.1.2 Metodologia.....	48
3.2.2 Solubilidade Mútua do Decano .....	48
3.2.2.1 Materiais e Reagentes Utilizados .....	48
3.2.2.2 Metodologia.....	49
3.2.3 Projeto do Ebuliômetro do Tipo Othmer Modificado e Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Acetona + Água.....	49
3.2.3.1 Materiais e Reagentes Utilizados .....	51
3.2.3.2 Metodologia.....	51
3.2.3.3 Curva de Calibração do Densímetro.....	52
4. Resultados e Conclusões.....	54
4.1 Experimentos de Degradação Fotoquímica .....	54
4.1.1 Degradação do Fenol.....	54
4.1.2 Degradação da Gasolina de Refinaria .....	58
4.1.2.1 Influência da Salinidade do Meio.....	59
4.1.2.2 Influência da Concentração de Sais de Ferro .....	61
4.1.2.3 Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogênio .....	62
4.1.3 Degradação da Água de Produção .....	64
4.2 Experimentos de Equilíbrio Líquido-Vapor e Solubilidade .....	69
4.2.1 Determinação da Curva de Pressão de Vapor do Decano e Dodecano .....	69
4.2.2 Determinação da Solubilidade Mútua do Decano.....	72
4.2.3 Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água + Acetona.....	72
5. Referências Bibliográficas .....	77
6. Relatório de Estágio Supervisionado.....	82

---

## Capítulo I

## INTRODUÇÃO

---



## 1. Introdução

---

### 1.1 Fotodegradação de Poluentes Orgânicos Contidos em Águas Contaminadas Via Processo Oxidativo Avançado

O tratamento de águas contaminadas e matrizes ambientais tem se mostrado uma área de grande interesse de pesquisa, devido à necessidade de água potável para a humanidade. Segundo dados da Organização das Nações Unidas, no ritmo atual de poluição e explosão demográfica, as perspectivas são sombrias. Em 25 anos um terço da humanidade estará morrendo por sede ou contaminação de água. As primeiras vítimas serão moradores de metrópoles e regiões desérticas.

As propriedades da água vêm de sua polaridade, de sua não usual alta constante dielétrica, e das ligações de hidrogênio que faz consigo mesma. Essas propriedades fazem com que ela carregue compostos dissolvidos, alguns bastante tóxicos.

Com o crescente aumento da poluição das águas ocorrido nos últimos anos, teve-se também um grande avanço na área de tratamento de águas contaminadas. Depois de passar um processo de filtração e eliminação de partículas em suspensão, o tratamento biológico é processo ideal. Infelizmente, nem todos os poluentes orgânicos são biodegradáveis, e, em muitos casos, os processos bacteriológicos não atendem nossa necessidade, visto que estes compostos apresentam alta toxicidade e os microorganismos não conseguem consumi-los. Nos últimos anos, foram feitos estudos de métodos de tratamento de águas que consistem na formação de substâncias químicas altamente reativas que degradam estes compostos orgânicos, os quais o tratamento biológico não é aplicável, em combinações mais biodegradáveis ou mesmo resultam em uma completa mineralização. Estes métodos são chamados de Processos Oxidativos Avançados (POA). Embora estes processos fazem uso de diferentes sistemas reacionais, podendo ser baseados no uso de peróxido de hidrogênio e luz ultravioleta (UV), ozônio e luz UV, fotocatalise com  $\text{TiO}_2$ , ou fotólise de água com luz visível e  $\text{UV}^2$ , todos são caracterizados pela produção de radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ), substâncias altamente oxidantes capazes de reagir com praticamente todas as classes de compostos orgânicos, gerando produtos mais biodegradáveis ou mesmo resultando na completa mineralização dos poluentes<sup>3,4</sup>.

O processo de reação com o reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ) em presença de luz ultravioleta-UV, processo o qual este trabalho é centrado, é um tipo de POA que apresenta grande potencial aplicado no tratamento de águas e efluentes devido à sua alta eficiência na oxidação de contaminantes orgânicos, atribuído à formação dos radicais hidroxilas pela decomposição do peróxido de hidrogênio em meio ácido. Na reação de Foto-Fenton, os íons  $\text{Fe}^{2+}$  são oxidados pelo peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), enquanto que um equivalente radical hidroxila (OH) é produzido (reação escura de Fenton). O íons  $\text{Fe}^{3+}$  obtidos ou os complexos formados pela absorção da luz UV-Vis produzem outro radical hidroxila, enquanto o  $\text{Fe}^{2+}$  é recuperado.

A água tem um papel fundamental no processo de exploração e produção de petróleo e gás natural, mas também representa um obstáculo, pois o petróleo e o gás natural são encontrados misturados com água na natureza. A necessidade de tratar as águas de campos de produção de petróleo surge pelo fato de estas apresentarem alta toxicidade e grande volume de água (só a estação de tratamento de Guamaré/RN trata 60000 m<sup>3</sup>/dia, com previsão de 120000 m<sup>3</sup>/dia a partir deste ano) que por legislação deve ter lançada em emissários submarinos e ter no máximo 20 ppm de teor de óleos e graxas. Esta operação além de desperdiçar água que poderia ser reutilizada, por exemplo em irrigação, ainda traz custos energéticos, pois são bombas necessárias para o transporte destes efluentes até os emissários. Com o propósito de tratar e recuperar estas águas, foram feitos experimentos de degradação fotoquímica da água produzida no campo de produção de Guamaré, no Rio Grande do norte, via processo foto-Fenton, utilizando um reator solar.

Neste trabalho, foi estudado a degradação de uma solução aquosa de gasolina de refinaria, baseada no risco de terras contaminadas com gasolina em efluentes e aquíferos, já que a gasolina contém componentes aromáticos de alto índice de toxidez. Um exemplo de contaminação com gasolina, é o armazenamento subterrâneo de tanques, os quais freqüentemente resultam na liberação de gasolina ou outras substâncias químicas para a terra que cerca o tanque devido a vazamentos no tanque. Centenas de milhares desses tanque são encontrados em estações de gasolina e em instalações de distribuição ao longo dos Estados Unidos da América<sup>5</sup>. A solução aquosa de gasolina de refinaria tem também como objetivo servir como uma solução mimetizadora de águas poluídas com petróleo, a qual é derivada do mesmo, sendo composta de hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos. Nos experimentos de

fotodegradação da gasolina de refinaria, foram investigadas as influências de determinados parâmetros, tais como a concentração de peróxido de hidrogênio, a concentração de íons ferro e a concentração de cloreto de sódio, aplicando-se, para tanto, a metodologia do planejamento fatorial completo a dois níveis.

Em etapa preliminar de experimentos, foi investigada a influência da radiação solar no sistema foto-Fenton, utilizando um reator solar do tipo filme descendente, quanto à posição geográfica no Brasil (Sudeste/Nordeste), uma parceria envolvendo os Departamentos de Engenharia Química da Universidade de São Paulo (DEQ-USP) e da Universidade Federal do Rio Grande do Norte (DEQ-UFRN), dentro do Programa CAPES-PROCAD, comparando ensaios experimentais da degradação do fenol em meio aquoso, nas mesmas condições de operação, realizados em dias de céu limpo no Estado de São Paulo (USP) e no Estado do Rio Grande do Norte (UFRN).

O Programa Nacional de Cooperação Acadêmica (PROCAD)<sup>1</sup> visa a formação de recursos humanos de alto nível, vinculada a projetos conjuntos de pesquisa de média duração, nas diversas áreas do conhecimento e, ao mesmo tempo, busca intensificar o intercâmbio científico no país, por intermédio do envolvimento de equipes acadêmicas de diversas instituições de ensino superior e de pesquisa brasileiras, criando condições para a elevação geral da qualidade do ensino superior e da pós-graduação.

## 1.2 Equilíbrio-líquido-vapor e Solubilidade Mútua

A preocupação ambiental, como no caso de derramamentos de óleo no mar, torna necessário um estudo amplo sobre o comportamento dos constituintes destes óleos (hidrocarbonetos) em água, estando estes solubilizados ou não.

O estudo da solubilidade e do comportamento do equilíbrio líquido-vapor é muito importante, também, no projeto e operação de processos em refinarias e plantas petroquímicas. Sabe-se que a solubilidade dos hidrocarbonetos em água é baixa<sup>6,7</sup>, porém torna a mesma bastante tóxica, e se faz necessário estudar uma forma de tratar tal água contaminada com fluidos de petróleo. Para temperaturas e pressões mais altas, as solubilidades mútuas de água e fluidos de petróleo são significativamente maiores e o seu conhecimento é fundamental para representar o comportamento de reservatórios produtores de petróleo<sup>8</sup>.

A solubilidade dos hidrocarbonetos na água e a influência destes composto sobre a pressão de vapor da mesma são fatores que podem interferir no processo fotoquímico

em pesquisa. É de grande importância também, saber se óleo encontra-se solubilizado ou não em águas contaminadas com petróleo, no caso de, por exemplo, haver-se um derramamento de óleo em rios ou em mares. A solubilidade dos hidrocarbonetos em água é baixa, o que a torna bastante tóxica. Os experimentos de medidas de solubilidade e de equilíbrio líquido-líquido-vapor (ELLV) de hidrocarbonetos na água têm como objetivo identificar a quantidade de óleo que pode estar emulsionado com a água, visando averiguar fatores que possam influenciar o processo fotodegradativo.

Nesta etapa do trabalho foram realizados experimentos visando estudar a solubilidade do decano em água, avaliando a influência deste composto sobre sua pressão de vapor. Neste caso, foi medida a distribuição do decano nas fases líquida e vapor. Mediu-se também a pressão de vapor das águas produzidas dos campos potiguares de produção, coletadas na estação de tratamento de Guamaré/RN, com o intuito de verificar também a influência da concentração de sal na pressão de vapor dessa amostra real. O decano foi escolhido por ser um hidrocarboneto representativo e pouco estudado, até então, pela literatura.

### 1.3 Projeto de um Dispositivo para Medição de Dados de Equilíbrio-líquido-vapor

O objetivo deste trabalho é apresentar o projeto de uma célula de circulação da fase vapor para medir dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV) a baixas pressões, que se caracteriza pela simplicidade de construção e operação, bem como custo de instalação.

O conhecimento de dados de ELV é fundamental para o projeto e operação de processos que envolvem este fenômeno, como as unidades de separação.

A determinação de dados consistentes de equilíbrio líquido-vapor, está diretamente relacionado ao uso apropriado de um método experimental para o sistema em estudo, bem como em sua facilidade operacional.

Esta parte do trabalho se concentra no projeto de uma célula de circulação da fase vapor de fácil construção e operação, contudo determinando os cuidados como a medição incorreta da temperatura pela ausência da bomba *Cottrell*, no caso de circulação de ambas fases, podendo provocar condensação parcial ou sobreaquecimento. Um projeto bem sucedido de célula de circulação da fase vapor foi o de Othmer<sup>9</sup>, em 1928, que gerou uma série de projetos modificados, assim como descrito por Macedo<sup>10</sup>, em 1984. Em 1977, Hakuta<sup>11</sup> apresentou uma versão da célula de Othmer, da qual este trabalho utilizou como ponto de partida.

Além das especificações da célula de Othmer modificada, este trabalho apresenta os equipamentos auxiliares com suas respectivas especificações de forma que a reprodução do mesmo possa ser facilmente realizado com uma relação custo-benefício bastante baixa. Dados experimentais com os sistemas aquosos com acetona e fenol são apresentados delimitando as condições operacionais do ebulliômetro, bem como sua sensibilidade em função da avaliação da consistência e do desempenho para concentrações diluídas, como é o caso da amostra de fenol.

---

## Capítulo II

# FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

---

## 2. Fundamentação Teórica

---

### 2.1 Fotoquímica

A fotoquímica, como a princípio pode parecer, não se trata apenas do estudo das reações químicas provocadas pela luz. Na realidade, a fotoquímica abrange todos os aspectos da química e física de estados eletronicamente excitados da matéria, desde a sua criação até a sua eventual desativação de volta ao estado fundamental<sup>12</sup>.

A fotoquímica abrange os estudos:

- de processos de criação do estado excitado, como a excitação por luz ou outra radiação eletromagnética ou ionizante apropriada e a quimiexcitação ou criação de estados excitados por intermédio de reações químicas altamente exotérmicas;
- da dinâmica de relaxação (fenômeno de “relaxamento” que ocorre devido ao desaparecimento do campo magnético, que antes alinhava os núcleos de alguns átomos, fazendo com que os mesmo voltem ao estado anterior de alinhamento) e da redistribuição da energia de excitação entre estados excitados da molécula imediatamente após a excitação;
- dos diversos processos de luminescência (emissão de luz por um mineral exposto a algum tipo de radiação) através dos quais os estados excitados decaem ao estado fundamental com a emissão de um fóton, tais como a fluorescência e fosforescência, a quimiluminescência, a radioluminescência e a eletroluminescência;
- de todos os processos que desativam o estado excitado através da conversão da sua energia diretamente em calor;
- dos mecanismos de transferência da energia de excitação de uma molécula doadora para uma molécula aceptora;
- das transformações químicas sofridas pelo estado excitado, que resultam na formação de novas espécies químicas. As transformações químicas típicas de estados excitados incluem a fragmentação homo- ou heterolítica da molécula, com a produção de intermediários reativos (radicais livres, carbenos, cátions), rearranjos estruturais da molécula, reações bimoleculares como substituição ou dimerização e reações de óxido-redução.

Uma reação química requer a absorção, por uma molécula, de radiação eletromagnética de comprimento de onda apropriado<sup>13</sup>. Um estado eletronicamente excitado é, deste modo, criado e subsequenteiramente passa por uma transformação química direta tornando-se um produto estável ou um reagente químico capaz de iniciar uma reação térmica. Alternativamente, desta maneira um estado pode simplesmente dissipar sua energia de excitação sem mudança química; sofre um processo fotofísico de desativação.

### 2.1.1 Absorção de Luz

O processo de absorção de fótons por parte de um sistema qualquer que exige a presença do campo de radiação é sempre denominada absorção induzida<sup>13</sup>. A intensidade da banda de absorção é proporcional ao coeficiente de absorção de Einstein para cada absorção induzida.

A magnitude de energia carregada por um quantum de radiação (ou fóton) é dada pela equação de Planck<sup>14</sup>:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad (\text{Equação 1})$$

$E \Rightarrow [\text{J} \cdot \text{foton}^{-1}]$

$h = \text{constante de Planck } (6.6256 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \cdot \text{foton}^{-1})$   
 $c = \text{velocidade da luz } (2.9979 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})$   
 $\lambda = \text{comprimento de onda [m]}$   
 $\nu = \text{freqüência de radiação [s}^{-1}]$   
 $\bar{\nu} = \text{número de onda correspondente [m}^{-1}]$

A interação de um fóton e uma molécula pode resultar na absorção do fóton por esta molécula, criando, assim, um estado eletronicamente excitado.

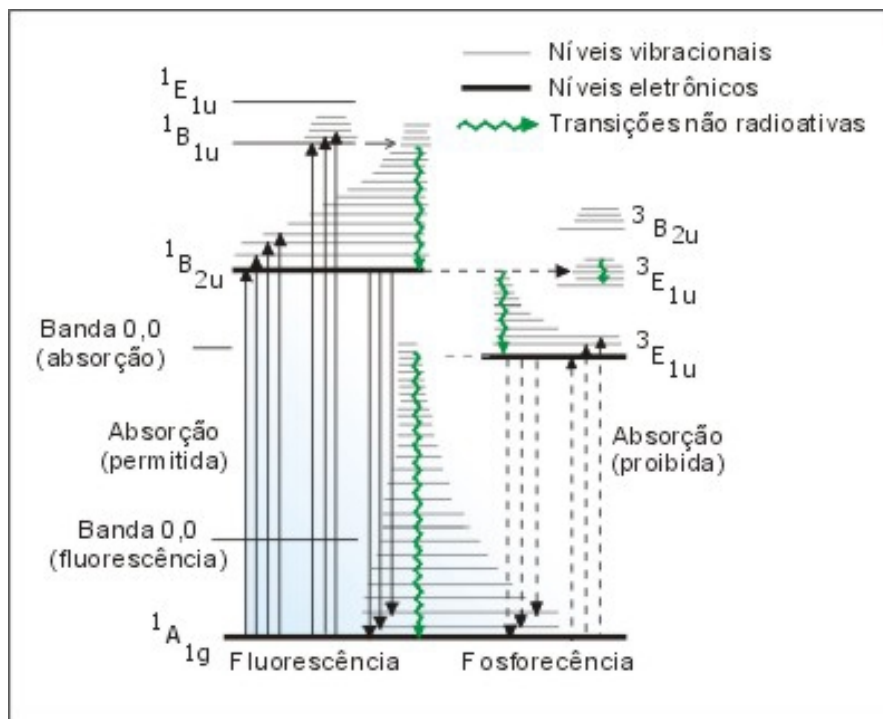
Os comprimentos de onda geralmente utilizados na fotoquímica, no intervalo de 200nm e 700nm (ultravioleta e visível), corresponde valores de energias entre, aproximadamente, 600 kJ/mol e 170 kJ/mol. Em geral, radiação perto do infravermelho não tem energia suficiente para criar estados eletronicamente excitados por simples absorção de luz.

### 2.1.2 Espectroscopia Eletrônica de Emissão

Seguindo o esquema cinético proposto por Birks<sup>15</sup>, uma vez que uma molécula seja excitada a um estado eletrônico excitado, existem diversos mecanismos de desativação até que a mesma retorne ao estado eletrônico de menor energia, que se denomina estado eletrônico fundamental<sup>16</sup>.



Um exemplo destes esquemas pode ser aplicado para a molécula de benzeno (Figura 1). O diagrama mostrado é conhecido como diagrama de Jablonski e permite que se obtenha algumas informações importantes, que podem ser generalizadas para os diversos tipos de moléculas luminescentes.



**Figura 1:** Diagrama de Jablonski para o sistema de níveis de energia para a molécula de benzeno.

A notação usada no diagrama da Figura 1 é característica desta área da espectroscopia, representando: as transições que resultam em emissão de radiação (radiativas) permitida por multiplicidade de spin ( $\rightarrow$ ); as transições radiativas proibidas por multiplicidade de spin ( $--\rightarrow$ ); as transições não radiativas ( $\sim\sim\rightarrow$ ), isto é, aquelas em que a desativação se dá através de processos de liberação de calor para o ambiente; processos de absorção de radiação eletromagnética produzindo estados eletrônicos e vibracionais excitados ( $\rightarrow$ ); processos de desativação molecular de estados eletrônicos e vibracionais excitados através de processos radiativos ou não radiativos ( $\leftarrow$ ); e processos de relaxação vibracional, que ocorrem dentro da curva de energia potencial de um mesmo estado eletrônico e envolvem a desativação por liberação de calor através dos modos normais de vibração. Alguns termos são também muito utilizados: cruzamento intersistemas (do inglês, intersystem crossing - ISC), que representa transições não radiativas, isoenergéticas, envolvendo estados de multiplicidades de spin diferentes; conversão interna (do inglês, internal conversion - IC) que representa transições isoenergéticas envolvendo estados de mesma multiplicidade de spin. Os

processos que envolvem estados eletrônicos com mesma multiplicidade de spins são sempre permitidos, mesmo aqueles que não são radiativos, enquanto que aqueles que envolvem estados com multiplicidades de spins diferentes são sempre proibidos. É por isso que, a menos de condições muito especiais, não se observa a absorção direta para estados triplete<sup>16</sup>.

Existem dois tipos de processos radiativos de emissão<sup>16</sup>: a fluorescência e a fosforescência. Denomina-se fluorescência ao processo de emissão envolvendo estados eletrônicos de mesma multiplicidade de spins e de fosforescência o que envolve estados de multiplicidades de spins diferentes. As regras de seleção espectroscópicas mostram que transições envolvendo estados com mesma multiplicidade de spin são permitidas, enquanto que as que envolvem multiplicidades de spins diferentes são proibidas, segundo este mesmo critério. Entretanto, deve-se destacar que o fato das transições serem permitidas por multiplicidade de spin não garante que estas sejam permitidas, já que existem outros critérios para isto. Uma transição deve também ser permitida por simetria. Estas regras de seleção valem tanto para a espectroscopia de absorção quanto de emissão.

### 2.1.3 Leis da Fotoquímica

Antes de 1817, mudanças fotoquímicas tais como, descoloração de materiais, fotossíntese em plantas, escurecimento de haletos de prata, etc. foram observados e estudados quantitativamente<sup>17</sup>. O estudo das leis matemáticas que regiam estes processos foi iniciado por Grotthus e Draper no início do século XIX. Eles observaram que toda a luz incidente não era efetiva e provocava uma mudança química, surgindo, assim, a primeira lei da fotoquímica, agora conhecida como a lei de Grotthus-Draper, cujo seu enunciado é:

*“Somente a luz absorvida pelo sistema pode causar mudança química”*

Quando uma reação média é irradiada, uma porção ( $P_a$ ) do fluxo incidente ( $P_o$ ) é absorvido, uma porção ( $P_r$ ) é refletida, e uma porção ( $P$ ) é transmitida<sup>14</sup>,

$$P_o = P_a + P_r + P \quad (\text{Equação 2})$$

Os fatores de absorção ( $\alpha = P_a/P_o$ ), reflexão ( $R = P_r/P_o$ ) e transmissão ( $T = P/P_o$ ) dependem do comprimento de onda da luz incidente.

O fator de transmissão interna de uma reação homogênea isotrópica, irradiada com uma luz monocromática e contendo uma substância simples, a qual absorve no comprimento de onda da irradiação, é dada pela Lei de Beer-Lambert:

$$T = \frac{P}{P_0} = 10^{-\epsilon c} = e^{-k l c} = 10^{-a l c'} = e^{-\mu l c'} \quad (\text{Equação 3})$$

A lei de Beer define que a quantidade de radiação absorvida é proporcional ao número de moléculas que absorvem a radiação, que é a concentração das espécies absorventes. A lei de Beer-Lambert só é aplicada rigorosamente se as interações entre as moléculas absorvidas são fracas.

A segunda lei da fotoquímica foi enunciada primeiramente por Stark, em 1908, e depois por Einstein, em 1912. A lei de Stark – Einstein define que:

*“Um quantum de luz é absorvido por molécula de absorvente que reage desaparecendo.”*

Entre 1912 e 1925, Warburg e Bodenstein esclareceram uma relação entre fótons absorvidos e mudança química observada. Moléculas que absorvem fótons são excitadas fisicamente, e estas podem se tornar ativas quimicamente. Moléculas excitadas podem perder sua energia por caminhos não químicos, ou alternativamente pode desativar reações químicas de alto rendimento.

Para expressar a eficiência de uma reação fotoquímica, o rendimento quântico  $\phi$  é definido como:

$$\phi = \frac{\text{número de moléculas decompostas ou formadas (que reagem)}}{\text{número de quantas absorvidos}} \quad (\text{Equação 4})$$

O conceito de rendimento quântico pode ser estendido para qualquer processo, físico ou químico, que envolva absorção de luz. Portanto, a equação anterior pode ser reescrita como sendo:

$$\phi_{\text{processo}} = \frac{\text{número de moléculas que sofrem o processo}}{\text{número de quantas absorvidos}} = \frac{\text{taxa do processo}}{\text{taxa de absorção}} \quad (\text{Equação 5})$$

#### 2.1.4 Estados eletronicamente excitados

Anterior à excitação, uma molécula existe em seu estado de mais baixa energia, conhecido com estado fundamental da molécula<sup>18</sup>. Este estado é caracterizado por uma distribuição de elétrons disponíveis no orbital molecular (OM) de mais baixa energia.

Cada OM contendo no máximo 2 elétrons com spins opostos, obedecendo ao princípio de exclusão de Pauli: 2 elétrons não podem ter excitadamente o mesmo estado quântico (níveis de energia, estado spin  $\pm 1/2$ ). Em geral, moléculas orgânicas têm um número equilibrado de elétrons, portanto todos elétrons estão emparelhados na configuração do estado fundamental (energia mais baixa). Para criar um estado eletronicamente excitado, a molécula precisa absorver um fóton com energia igual à diferença de energia entre o OM ocupado de mais alta energia e o OM não-ocupado de mais baixa energia do estado fundamental.

A multiplicidade do spin de um estado eletrônico está relacionado com o momento magnético resultante do spin  $S$  pela equação:

$$\text{multiplicidade} = 2S + 1 \quad (\text{Equação 6})$$

A multiplicidade é igual ao número de orientações possíveis havendo o mesmo momento angular do spin total resultante.

Se todos elétrons estão emparelhados, como geralmente é o caso de moléculas orgânicas em seus estados fundamentais, o momento spin resultante  $S$  é zero; a multiplicidade do spin é igual a uma unidade, e a molécula é um estado singlete. Um estado singlete fundamental é denominado por  $S_0$ .

No processo da transição eletrônica inicial (absorção de energia), um elétron é transferido, por exemplo, do OM ocupado de mais alta energia para o OM não-ocupado de mais baixa energia, sem mudança no spin total (regra de Wigner): o estado excitado também pode ser um singlete, designado  $S_1$  (estado singlete excitado de mais baixa energia ou primeiro estado singlete excitado). As transições singlete-singlete, as quais conservam o momento spin resultante  $S$ , são chamadas transições spin-permitidas.

Se, no estado excitado, dois elétrons desemparelhados têm seus spins iguais, então  $S=1$  e a multiplicidade do spin é 3. Assim, um estado excitado é um estado triplete, denominado T.

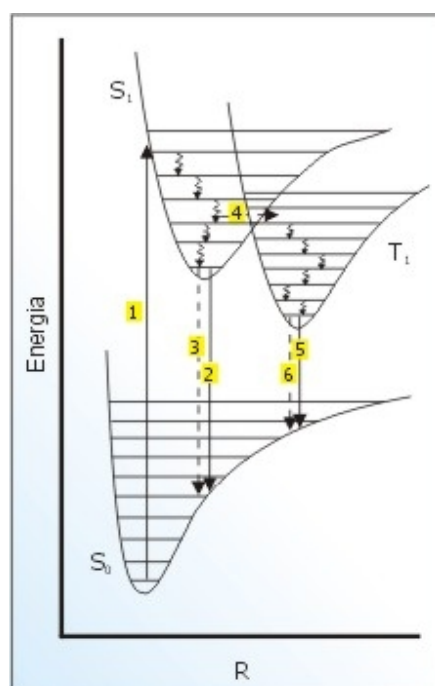
O *princípio de Frank-Condon* estipula que, durante uma transmissão eletrônica comparada com o tempo de vida vibracional, as posições relativas e energias cinéticas do núcleo permanecem inalteradas: a transição eletrônica é dita vertical. Toda reação fotoquímica bimolecular ocorre no estado triplete de mais baixa energia<sup>18</sup>.

Um estado eletronicamente excitado<sup>17</sup> pode ser desativado por emissão de radiação (esse processo é chamado de luminescência). Se esta emissão ocorrer entre dois estados de mesma multiplicidade, por exemplo, entre  $S_1$  (1° estado singlete

excitado) e  $S_0$  (estado fundamental), é conhecido como fluorescência. Se a emissão ocorrer entre dois estados de multiplicidade diferente, entre  $T_1$  (1º estado triplete excitado) e  $S_0$  por exemplo, é conhecido como fosforescência (Ex: um átomo no estado triplete  $1s2s$  emite luz e decai para o estado  $1s^2$ ).

Os processos de desativação radiativos ou não radiativos indicados na Figura 1 e observados experimentalmente dependem não somente da sua probabilidade relacionada com o coeficiente de Einstein para emissão espontânea, controlada pelas regras de seleção, mas também das diferenças de energias entre os estados e da cinética dos processos, através dos valores relativos das constantes de velocidade<sup>16</sup>.

Alguns destes processos cinéticos estão são na Figura 2. Nesta figura também são dadas algumas velocidades para os diversos processos de modo a que se possa ter idéia da importância relativa de cada um. Estas velocidades estão relacionadas com a escala temporal na qual os eventos ocorrem podendo-se verificar que a emissão de fluorescência ocorre em uma escala temporal de nano-segundos ( $10^{-9}$  segundos), enquanto que a emissão de fosforescência é muito mais lenta (de milisegundos a segundos).



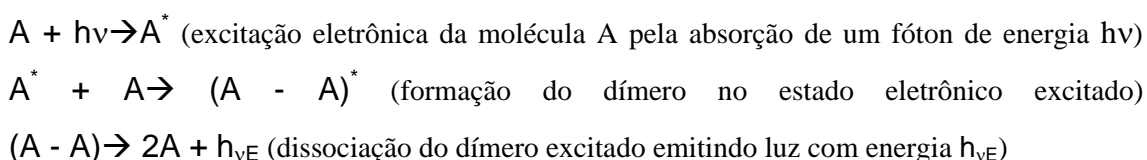
**Figura 2:** Diagrama hipotético mostrando um esquema de curvas de energia potencial para estados eletrônicos fundamental ( $S_0$ ) e excitados singlete ( $S_1$ ) e triplete ( $T_1$ ), bem como as escalas temporais em que os eventos radiativos e não radiativos podem ocorrer: 1. Absorção de radiação ( $S_0 \rightarrow S_1$ ), 2. Emissão de fluorescência ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), 3. Conversão interna e relaxação vibracional ( $S_1 \rightarrow S_0$ ), 4. Cruzamento intersistemas ( $S_1 \rightarrow T_1$ ), 5. Emissão de fosforescência ( $T_1 \rightarrow S_0$ ), 6. Cruzamento intersistemas ( $T_1 \rightarrow S_0$ ).

Assim, ao se discutir o conjunto de processos cinéticos que podem ocorrer produzindo a desativação de uma molécula em um estado eletrônico e vibracional

excitado, deve-se considerar os diversos tipos de processos, podendo-se dividi-los em algumas classes:

1. processos observados em condições fotoestacionárias de excitação, em sistemas diluídos e na ausência de formação de dímeros ou excímeros;
2. processos observados em condições estacionárias de excitação, na presença de dímeros ou excímeros;
3. relações temporais dos processos observados.

Excímero é uma denominação utilizada para designar complexos moleculares envolvendo duas moléculas do mesmo tipo, que se formam apenas no estado eletrônico excitado. Usualmente estes complexos são formados com as moléculas se orientando em uma configuração em que seus planos moleculares estão paralelos entre si, formando o que se chama uma estrutura do tipo sanduíche. Um esquema cinético para a formação destas espécies seria:

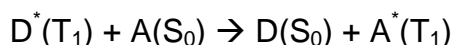


Estes processos simplificados mostram que a formação destas espécies depende da concentração, e além disto, a emissão excimérica é sempre diferente da emissão das moléculas isoladas. Como estes dímeros somente estão presentes no estado eletrônico excitado, eles não podem ser observados por espectroscopia eletrônica de absorção. Além disto, seus espectros de emissão não apresentam estrutura vibracional e se apresentam como bandas bastante alargadas e em energias menores que as emissões correspondentes às espécies isoladas.

### 2.1.5 Transferência de energia

A fotoquímica se preocupa com reações que são iniciadas por moléculas excitadas eletronicamente. Tais moléculas são produzidas pela absorção no visível ou próximo da região do UV.

A transferência de energia entre duas moléculas (um processo de desativação fotofísico envolvendo um estado excitado) que ocorre com maior frequência e é a mais importante na fotoquímica orgânica é a transferência de energia triplete-triplete:



Uma molécula doadora  $D$ , em um estado excitado  $D^*$ , pode transferir sua energia para uma molécula receptora  $A$ . Neste processo,  $D^*$  é desativado e o estado excitado  $A^*$  é produzido.  $S_0$  e  $T_1$  são denotações do estado singlete fundamental e do primeiro estado triplete excitado, respectivamente.

A transferência ocorre pelo mecanismo de troca, definido como sendo uma substituição dupla de elétrons produzida pela sobreposição das nuvens eletrônicas do estado excitado doador e o estado fundamental receptor, onde a eficiência da transição é independente da probabilidade da transição eletrônica no receptor  $A$ . Ocorre troca de elétrons por colisão entre  $D^*(T_1)$  e  $A(S_0)$ . O elétron excitado do doador é transferido para o receptor e, ao mesmo tempo, um elétron do receptor é transferido para o doador. A transferência triplete-triplete só é eficiente se ela for exotérmica. Se a diferença de energia é maior do que  $12-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , a transferência é controlada por difusão.

### 2.1.6 Transformação e Classificação das Reações Fotoquímicas

Uma transformação fotoquímica pode ocorrer, se ela pode competir com outros processos de desativação do estado excitado. Por essa razão, uma reação fotoquímica pode estar situado em um estado de menor energia, singlete ou triplete, o qual tem um tempo de vida suficientemente longo.

Moléculas eletronicamente excitadas podem sofrer um certo número de processos fotoquímicos primários de desativação: rearranjo, formação de radicais, isomerização, ionização, etc. Os produtos primários, geralmente, são formados com um excesso de energia: eletrônica (produto intermediário em seu estado excitado), vibracional, e translacional. Em muitos casos, os produtos finais de reações fotoquímicas, resultados de processos secundários térmicos ou reações escuras, são resultados de produtos primários.

Uma reação fotoquímica pode ser classificada como diabática ou adiabática, dependendo de seu curso ao longo da superfície de energia potencial como uma função das coordenadas de reação.

#### 2.1.6.1 Foto-reações adiabáticas

Se houver absorção de luz pelo reagente  $R$ , a reação ocorre totalmente ao longo da curva de energia potencial do estado excitado para obter um segundo mínimo desta curva correspondente para a configuração de equilíbrio do estado excitado de produto  $P$

(P<sup>\*</sup>), a reação é adiabática. Neste caso (muito raro), pode ser observado emissão luminescente de P<sup>\*</sup>.

### 2.1.6.2 Foto-reações não-adiabática

Geralmente, as curvas de energia potencial do estado excitado e do estado fundamental aproximam-se uma da outra por uma configuração particular, intermédio entre o reagente R e o produto P. Perto desta configuração, há a possibilidade de cruzamento não-radioativo da curva do estado excitado com a curva do estado fundamental., e a reação, então, continua ao longo da curva de energia potencial do estado fundamental, está reação é conhecida como uma reação não-adiabática.

### 2.1.7 Tipos de Reações Fotoquímicas

O comportamento químico das moléculas, geralmente, depende dos elétrons de salto mais fracos<sup>17</sup>. Uma molécula no estado excitado difere de uma molécula no estado fundamental com respeito à energia de ambos e a função de onda do elétron, então difere em sua química. A radiação para produzir um estado eletrônico excitado altera a reatividade das moléculas num número de caminhos as quais decidem a natureza de qualquer reação fotoquímica:

- Contando a partir do núcleo, os saltos dos elétrons são menores no estado excitado que no estado fundamental, a molécula pode ser mais facilmente dissociada. Se excitada para o estado de dissociação repulsivo pode ocorrer com eficiência (fotodissociação);
- Devido ao princípio de Franck – Condon, os diferentes modos vibracional e rotacional podem ser excitados, podendo levar a reações que normalmente não são possíveis no estado fundamental (isomerização de valência);
- O elétron excitado é usualmente de uma órbita mais externa, freqüentemente estendendo a regiões maiores do espaço, e então, fica mais fácil de ser abstraído por um reagente eletrofílico (oxidação);
- Nos compostos inorgânicos ou complexos com sistema de valência variável, uma reação redox pode ocorrer por processos de transferência de elétrons intramolecular ou intermolecular (reações redox).

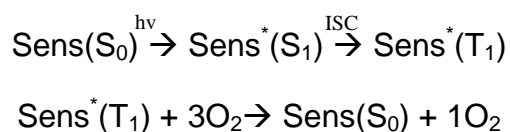
Os processos fotoquímico dependem da temperatura, intensidade de luz, pH e concentração de contaminantes.



### 2.1.7.1 Fotooxidação

Reações de fotooxidação estão entre os principais processos os quais conduzem à degradação de materiais plásticos e destruição de substâncias biológicas sobre a ação combinada de luz e oxigênio. Fotooxidação é também um importante método de sínteses, usado na área de produtos naturais.

A espécie reativa intermediária em um grande número de reações de fotooxidação é oxigênio singlete. Este espécie ativo é produzida pela fotossensibilização, pela transferência de energia de um estado triplete excitado de um sensibilizador.



Nos últimos 25 anos tem-se testemunhado um importante desenvolvimento de pesquisas na área de oxigênio singlete, relacionados com mecanismos de reações como aplicações em sínteses, fotodegradação, fototerapia e fototoxicologia. Recentemente experimentos mostrados para indicar que algumas reações de fotooxidação envolvem o ânion superóxido, e não o oxigênio singlete, como um reativo intermediário.

## 2.2 Processos Oxidativos Avançados

Muitos são os métodos de tratamento de águas, mas a maioria, como a flotação, filtração e adsorção com carvão ativo são métodos físicos e químicos de separação não destrutivos, ou seja, eles apenas retiram os poluentes e os transferem para outros lugares, gerando com isso, depósitos concentrados<sup>19</sup>. Em águas contaminadas com altas concentrações de substâncias orgânicas não biodegradáveis, onde um tratamento biológico de água não é possível<sup>20</sup>, os processos oxidativos avançados (POA) surgem como alternativa para o tratamento, pois são capazes de gerar radicais hidroxilas altamente oxidantes, os quais podem reagir com praticamente todos as classes de compostos orgânicos, degradando-os e resultando em sua completa mineralização<sup>3,4</sup>, obtendo com produto CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O ou resultando em produto mais biodegradáveis.

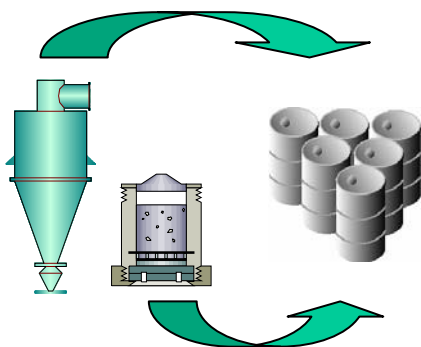


Figura 3: Métodos convencionais de tratamento

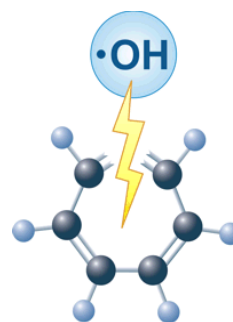


Figura 4: Processos Oxidativos Avançados

O propósito de todos os processos oxidativos avançados existentes, é produzir radicais hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ ). Eles atacam a maioria das moléculas orgânicas, normalmente, com uma taxa constante na ordem de  $10^6$ - $10^9$   $\text{M}\cdot\text{s}^{-1}$ . Além de seu extraordinário poder oxidativo, eles são também caracterizados pela seletividade do ataque, o que é um atributo muito útil para um agente oxidante usado em tratamentos de efluentes aquosos e para resolver problemas de poluição<sup>21</sup>. A versatilidade dos POAs também é aumentada pelo fato de que eles oferecem a possibilidade de diferentes modos para produção de radicais de hidroxila, permitindo uma melhor complacência assim como exigências específicas de tratamento.

Economicamente, o tratamento de efluente pelos POAs não deviam substituir o tratamento biológico, devido ao elevado custos de reagentes, como o  $\text{H}_2\text{O}_2$  ou o  $\text{O}_3$ . As potencialidades oferecidas pelos POAs podem ser exploradas para a degradação oxidativa de substâncias tóxicas para os microorganismos ou substâncias refratárias. Outro aspecto relativo à oportunidade de aplicação dos POAs refere-se na carga de poluentes presentes em efluente aquosos regularmente expressa em demanda química de oxigênio (DQO). Somente em efluentes com uma DQO relativamente pequena<sup>21</sup> ( $<2.0$   $\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ) pode ser, adequadamente, tratado por meio destas técnicas, desde que um índice de DQO mais elevado requererem o consumo muito grande de reagentes, inviabilizando o tratamento.

Outra vantagem do POA é que esse tipo de processo também pode ser aplicado no tratamento de água contaminada com micropoluentes para obtenção de água de potável, como foi realizado em escala piloto em New Orleans<sup>22</sup>, apesar de ter um custo maior, os tratamentos pelo processo de geração de radicais hidroxila apresentam um poder de oxidação superior aos tratamentos com cloro ( $\text{Cl}_2$ ) ou carbono ativado, o qual

pode ser conferido na tabela abaixo, a qual mostra a comparação do potencial oxidativo dos radicais hidroxilas com outros agentes oxidantes.

Agente Oxidante	Poder de Oxidação
Radicais Hidroxila ( $\cdot\text{OH}$ )	2,6
Ozônio ( $\text{O}_3$ )	2,1
Peróxido de Hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ )	1,8
Clorato ( $\text{ClO}_4$ )	1,7
Cloreto ( $\text{ClO}_3$ )	1,7
Cloro ( $\text{Cl}_2/\text{OCl}$ )	1,6

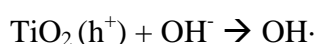
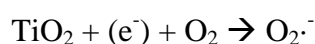
Tabela 1: Comparação do poder de oxidação dos processos de tratamento de água<sup>22</sup>

Estes processos podem divididos em sistemas homogêneos e heterogêneos<sup>23</sup>, baseados na geração de radicais hidroxila com ou sem irradiação UV.

### 2.2.1 Processos Heterogêneos

Os processos heterogêneos são caracterizados pela utilização de vários catalisadores semicondutores, como óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) e o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ).

A fotólise do  $\text{TiO}_2$  tem mostrado ser o mais adequado semicondutor para o uso na degradação de poluentes orgânicos devido sua eficiência, estabilidade, atoxicidade e insolubilidade em água, implicando, conseqüentemente, em um crescente estudo de suas aplicações<sup>24,25,26</sup>. Seu mecanismo reacional baseia-se na absorção de fótons de energia pelo  $\text{TiO}_2$  suficiente para que um elétron seja promovido da banda de valência para a banda de condução do semicondutor luz ( $h\nu$ ), como mostrado a seguir.

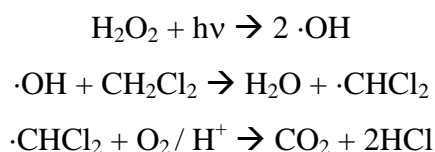


### 2.2.2 Processos Homogêneos

Os processos homogêneos caracterizam-se pela ocorrência de geração de radicais hidroxila em uma única fase. São exemplos desse tipo de processo: a utilização do ozônio ( $\text{O}_3$ ), do peróxido de hidrogênio e do reagente de Fenton ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), na presença ou não de luz ultravioleta (UV)<sup>2</sup>.

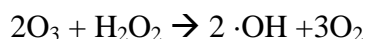
No processo utilizando luz ultravioleta-UV ( $h\nu$ ) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), a luz UV tem a função de dissociar o peróxido de hidrogênio em dois radicais.

Na oxidação do diclorometano (um poluente orgânico bastante presente efluentes), por exemplo, sofre as seguintes etapas reacionais:



Como resultado da reação, o contaminante orgânico ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) é completamente mineralizado, significando que ele foi completamente convertido a gás carbônico ou a água e sal mineral; todos compostos inócuos. Esta capacidade de destruir completamente os poluentes é a principal vantagem dos processos oxidativos avançados sobre os demais processos convencionais de tratamento de água.

No caso do processo utilizando o ozônio ( $\text{O}_3$ ), o mesmo é ativado através do peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ), os radicais hidroxilas são gerados de acordo com a equação geral:

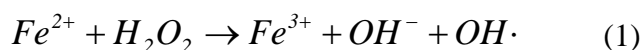


Os radicais produzidos deste modo destroem as combinações orgânicas pelos mesmos passos do processo utilizando UV/ $\text{H}_2\text{O}_2$ .

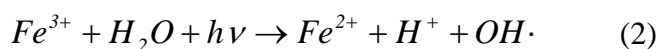
### 2.2.2.1 Processo de Foto-Fenton

Há muito tempo o reagente de Fenton é conhecido (escrito por Fenton no final do século 19), o qual consiste na combinação de peróxido de hidrogênio e de íons ferro II ( $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$ ), mas só recentemente, após a adição da luz UV ( $h\nu$ ) na reação, a agora chamado de reação de Foto-Fenton, teve seu reconhecimento como uma poderosa ferramenta no tratamento de efluentes aquosos contendo poluentes não biodegradáveis<sup>3,4,27,28</sup>, assim como os demais processos oxidativos avançados. A irradiação com luz UV acelera fortemente a taxa de degradação de poluentes orgânicos do reagente de Fenton<sup>4</sup>, que tem a vantagem de ser sensível à luz UV-vis para comprimentos de onda maiores do que 300nm. Nestas condições, a fotólise dos complexos de  $\text{Fe}^{3+}$  permite a regeneração do  $\text{Fe}^{2+}$  e a ocorrência das reações de Fenton, devido à presença de  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

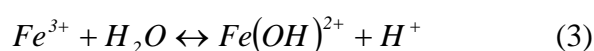
No mecanismo reacional, a primeira etapa deste processo, a reação de Fenton (1), consiste na decomposição de peróxido de hidrogênio em meio ácido na presença de íons  $\text{Fe}^{2+}$ , levando à formação de radicais hidroxila<sup>29</sup>:



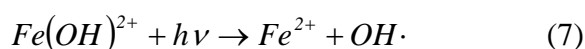
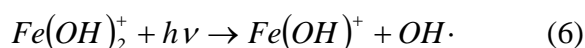
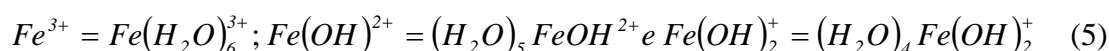
Os íons  $Fe^{3+}$  sofrem fotólise (2), pela ação da radiação UV/Visível, reduzindo-se ao número de oxidação inicial, os quais reagem novamente com o  $H_2O_2$ , conforme a reação 1, promovendo uma contínua fonte de radicais hidroxila<sup>29,30</sup>.



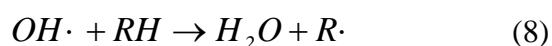
Alguns estudos<sup>31</sup> mostram que o ferro III forma complexos com a água (3-5), uma vez que o mesmo em estado natural não sofre fotólise. Estes complexos por sua vez sofrem fotólise resultando em ferro II e liberando um radical hidroxila (6-7).



em que,



Os radicais hidroxila formados reagem com os compostos orgânicos presentes no meio (RH), oxidando-os<sup>32</sup> (8).



Os radicais hidroxila ( $\cdot OH$ ) são formados pelo ciclo fotocatalítico do sistema  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$ . O peróxido de hidrogênio é consumido no final do processo.

A principal vantagem do processo foto-Fenton é, enquanto a maioria dos processos fotoquímicos solares operam com luz UV ou próximos dela (300 – 400 nm), o foto-Fenton apresenta uma maior sensibilidade à luz de um comprimento de onda de até 600 nm (35% da irradiação solar)<sup>21,33</sup>. A profundidade de penetração da luz é alta e o contato entre poluente e o agente oxidante é bastante intenso, devido à fase homogênea da solução. As desvantagens são os baixos valores de pH requeridos (normalmente abaixo de pH 4) e a necessidade de remoção férrea depois após reação, mas estes problemas podem ser evitados por retenção de ferro, por exemplo, em membranas.

Outra vantagem desse tipo de processo é a redução dos custos pela substituição da luz artificial pela utilização da luz solar, uma energia barata e que, dependendo da localização, como na região Nordeste do Brasil, é abundante durante todo o ano.

### 2.2.3 Tipos de reatores Fotoquímicos

Os reatores fotoquímicos podem ser divididos quanto à natural da irradiação, que pode ser solar ou artificial (utilizando uma lâmpada de luz ultravioleta).

Na Universidade de São Paulo (USP), a reação de foto-Fenton já foi usada na degradação do fenol em água, utilizando um reator que opera com luz artificial (do tipo lâmpada) e dois reatores que operam com luz solar (do tipo filme descendente e parabólico)<sup>34</sup>. O esquema do reator, que opera com luz artificial, e os resultados comparativos entre os reatores solares e o de luz artificial são mostrados nas Figuras 5 e 6, respectivamente.

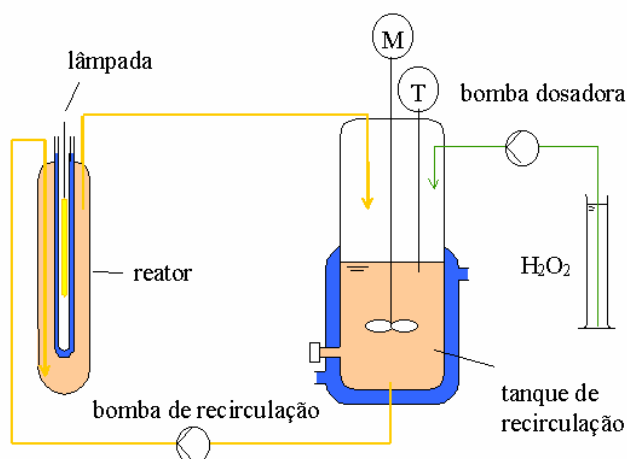


Figura 5: Esquema do reator do tipo lâmpada da USP.

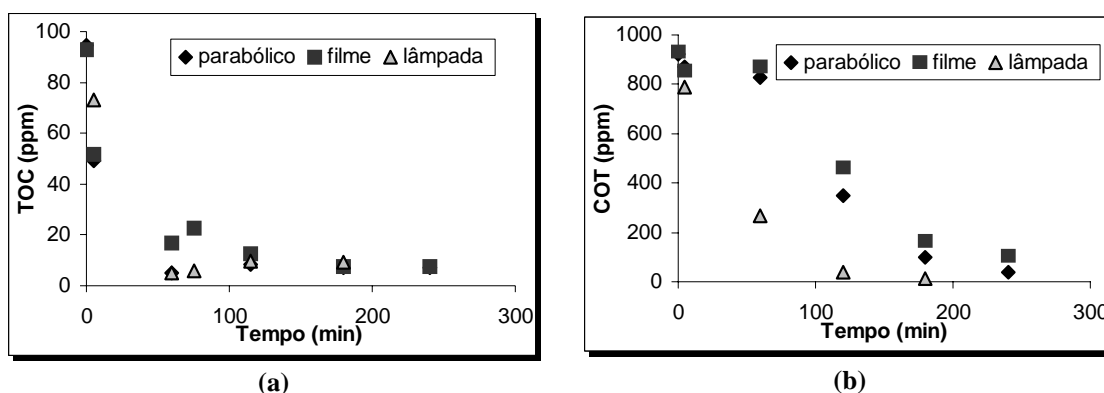


Figura 6: Comparação da taxa de degradação dos reatores fotoquímicos da USP, para concentrações iniciais de fenol de 100 ppm (a) e 1000 ppm (b).

Os resultados mostraram uma diferença pouco significativa entre um reator que opera com luz artificial e um reator que opera com luz solar na degradação de poluentes orgânicos, o que comprova a viabilidade da operação com a incidência direta de luz solar, garantindo assim uma economia considerável de energia.

### 2.2.3.1 Reatores Solares

Comparado com os reatores com luz artificial, os reatores solares apresentam vantagem econômica por usar a energia do próprio sol, mas tem a desvantagem de não poder funcionar continuamente durante todo o dia, funcionando apenas no período de irradiação solar.

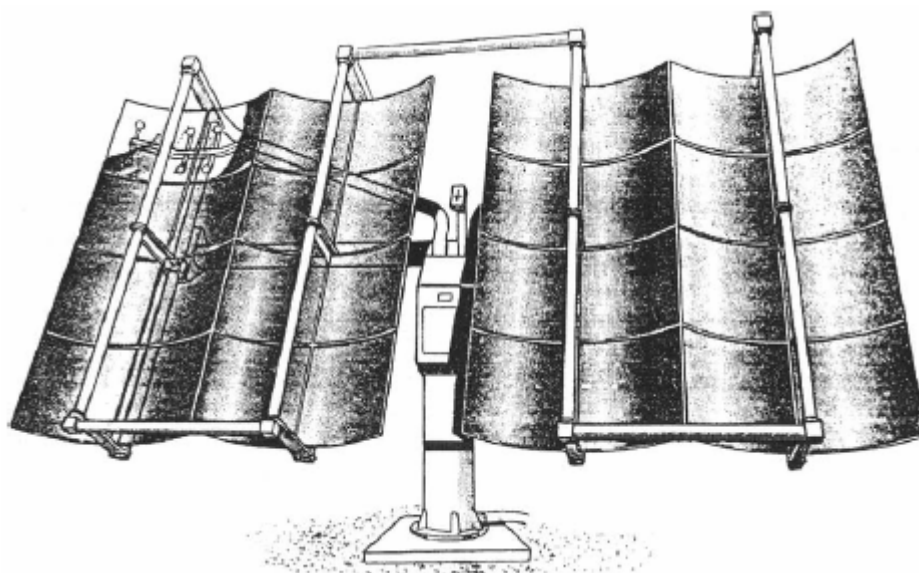
Embora os reatores solares sejam simples e robustos, seu desígnio não é trivial, pois eles devem ser construídos de tal forma que resistam à exposição ambiente e ao sol, além de terem que ser quimicamente inertes e UV-trasmissíveis.

Ao contrário de processos solares térmicos, que são baseado na coleta de grandes quantidades de fótons de todos os comprimentos de onda para alcançar uma temperatura específica, os processos fotoquímicos solares são baseado em coleta de fótons de um curto comprimento de onda de alto energia para promover reações<sup>21</sup>. A maioria dos processos fotoquímicos solares usam luz UV ou próximo da UV (300–400nm), mas alguns processos têm capacidade de absorção de luz de superior a 500nm, como é o caso da fotocatalise heterogênea de foto-Fenton, a qual faz uso da luz solar de comprimento de onda de até 580nm. Em comprimentos de onda acima de 600nm normalmente não é útil dentro qualquer processo fotoquímico, pois, embora os poluentes orgânicos absorvam luz acima dessa região de comprimentos de onda, em comprimentos de onda mais baixos é, geralmente, mais forte.

Os reatores solares são construídos de tal forma que o fluído fique exposto diretamente à radiação solar, assim, no caso de reatores tubulares ou fechados, o mesmos devem ser feitos de materiais resistentes e contendo partes que, no caso tampas ou tubos, devem ser transparentes para facilitar a penetração dos fótons. As temperaturas dentro de um reator solar podem alcançar facilmente 40 e 50 °C. O reator deve resistir a temperaturas até 80 °C, ser constituídos de materiais inertes a substâncias químicas e resistentes a pH alto ou baixo.

A Figura 7, mostra o esquema do primeiro projeto de um reator fotoquímico desenvolvido na Europa pela CIEMAT<sup>35</sup> para o tratamento de águas contaminadas. O reator consiste de uma torre sobre uma plataforma com dois motores controlados por

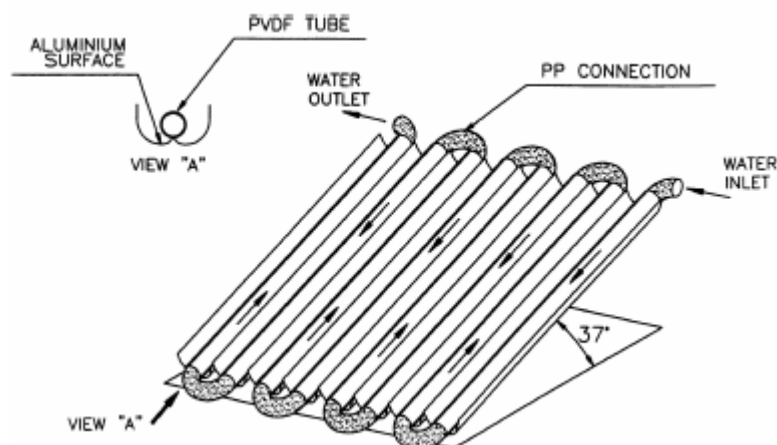
um eixo, a qual são apoiadas quatro calhas coletores de luz. Esse sistema possui dispositivos que buscam a maior concentração solar, por meio da rotação do eixo e elevação dos coletores de acordo com o movimento do sol. A forma côncava da calha garante a coleta concentrada da luz nas tubulações pelas quais passa o fluido a ser tratado. Esse tipo de reator apresenta a desvantagem de possuir um custo muito elevado para sua elaboração e manutenção.



**Figura 7:** Reator solar parabólico utilizando dois eixos de apoio<sup>21</sup>.

Em Viena, uma região de intensa agricultura no sudeste da Espanha, foi desenvolvido<sup>33</sup> um protótipo de um reator tubular, Figura 8, para ser testado em águas contaminadas com pesticidas. Diferentemente do reator desenvolvido pela CIEMAT na Europa (Figura 7), este reator apresenta coletores estáticos, posicionados de forma a receber a maior concentração possível de luz. Uma vantagem desses reatores tubulares é que seu *design* permite o aproveitamento de quase radiação UV que chega ao reator, pois seus coletores permitem a captura tanto da luz solar direta como da difusa. A luz refletida pelo coletor é distribuída ao redor da parte de trás do tubo de forma que quase toda circunferência do tubo seja iluminada.





**Figura 8:** Esquema de um reator fotoquímico usado na Plataforma de Almeida, em Viena<sup>24</sup>.

Por conseguinte, o uso de reatores fotoquímicos tubulares apresenta a vantagem quanto à sua forma inerente estrutural movido pela eficiência dos tubos, os quais são disponíveis em uma grande variedade de materiais e tamanhos, e é uma escolha natural para um sistema de fluido pressurizado. Deve-se assegurar que haja uma distribuição de fluxo adequada dentro do reator, desde uma distribuição não-uniforme, assim como um tempo de residência, também, não-uniforme dentro do reator, comprometem o desempenho, comparado a um fluxo ideal de estudo.

## 2.3 Equilíbrio Líquido-Vapor e Solubilidade Mútua

Sistemas hidrocarbonetos + água são bastante comuns em indústrias de processo<sup>36</sup>, especialmente na exploração de petróleo e gás natural, refino de petróleo e plantas petroquímicas<sup>6,7</sup>. Para o projeto e otimização desses processos é fundamental obter informações sobre a solubilidade e o comportamento das fases do sistema requerido, como dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV), nas condições de temperatura e pressão adequadas.

A determinação de dados consistentes de equilíbrio líquido-vapor está diretamente relacionado ao uso apropriado de um método experimental para o sistema em estudo, e também como na facilidade operacional.

Sabe-se que a solubilidade dos hidrocarbonetos em água é baixa, porém a presença desses hidrocarbonetos na água a torna bastante tóxica, o que leva a vários estudos de tratamento para essas águas contaminadas com petróleo. Para temperaturas e pressões mais altas as solubilidades mútuas de água e fluidos de petróleo são significativamente maiores e o seu conhecimento é fundamental para representar o comportamento dos reservatórios produtores de petróleo<sup>8</sup>.

### 2.3.1 Dispositivos de medição de dados de equilíbrio líquido-vapor (ELV)

O equilíbrio líquido-vapor para um sistema isolado é definido na termodinâmica quando os potenciais mecânico, térmico e químico são iguais nas duas fases. As quantidades intensivas observadas de um sistema líquido-vapor para caracterizar o equilíbrio são a pressão, a temperatura e as composições molares das fases líquida e vapor<sup>37</sup>.

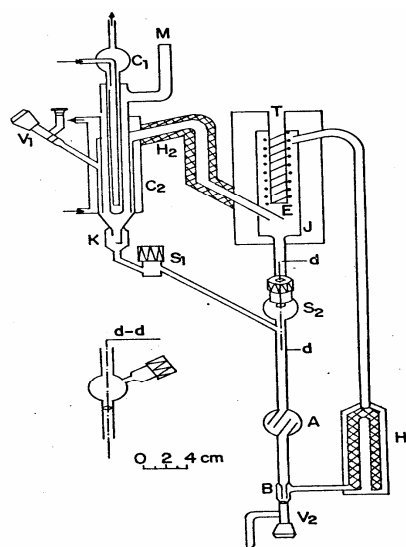
Os métodos experimentais para determinar dados de ELV são classificados como<sup>38</sup>: destilação, orvalho a bolha, fluxo, circulação e estático, sendo estes dois últimos os mais utilizados<sup>39,40</sup>.

O princípio de um dispositivo dinâmico para medição de dados de ELV consiste basicamente de alimentar o equipamento com uma mistura líquida e, em seguida, promover um aquecimento, levando esta mistura líquida à ebulição por destilação e/ou circulação, à pressão ou temperatura constante<sup>37</sup>. A pressão pode ser controlada e a composição do líquido no ponto de bolha e do vapor condensado varia com o tempo, até a obtenção do equilíbrio termodinâmico, atingindo, assim, um regime permanente. Nesta condição de regime permanente, a temperatura pode ser lida. Amostras das composições das fases líquida e vapor são coletadas e analisadas, geralmente por cromatografia, densimetria<sup>41</sup> ou refratometria “on line”<sup>42</sup>.

O projeto destes dispositivos necessitam de cuidados, os quais visam o estabelecimento distinto de um estado estacionário, a minimização de flutuações de pressão e a determinação de valores consistentes<sup>43</sup>. As variáveis temperatura e composição da fase vapor apresentam uma sensibilidade, normalmente, maior. Um dispositivo dinâmico, quando bem projetado, pode prover bons dados de equilíbrio líquido-vapor com rapidez e baixo custo quando comparado ao modelo estático, o qual possui um sistema que contém uma mistura líquida e vapor fechado conectado a um medidor de pressão e devidamente termostatizado. Uma desvantagem apresentada por estes tipos de equipamentos de circulação é só poder operar sob pressões baixas, devido aos mesmos serem, geralmente, construídos de vidro.

A Figura 9 apresenta um dispositivo dinâmico de circulação aperfeiçoado apresentado por Rogalski e Malanowski<sup>44</sup>, em 1980. Este dispositivo dispõe de recirculação de ambas as fases, líquida e vapor. A fase líquida é saturada à parte em um reservatório eletricamente aquecido, pelo qual fluxos contínuos de vapor e líquido são

transferidos por meio de uma bomba *Cottrell* ( $H_1$ ) para a câmara de equilíbrio (E), onde está localizada um termômetro (T). Na câmara de equilíbrio as fases vapor e líquida se desprendem e o líquido escoar diretamente para a câmara de mistura (A). O vapor passa pelos condensadores ( $C_1$  e  $C_2$ ) e retorna na forma condensada, também, para as câmaras de mistura (A e B), recombinando-se com o líquido desprendido. O conteúdo da mistura retorna para o aquecedor ( $H_1$ ), completando, assim, o ciclo.

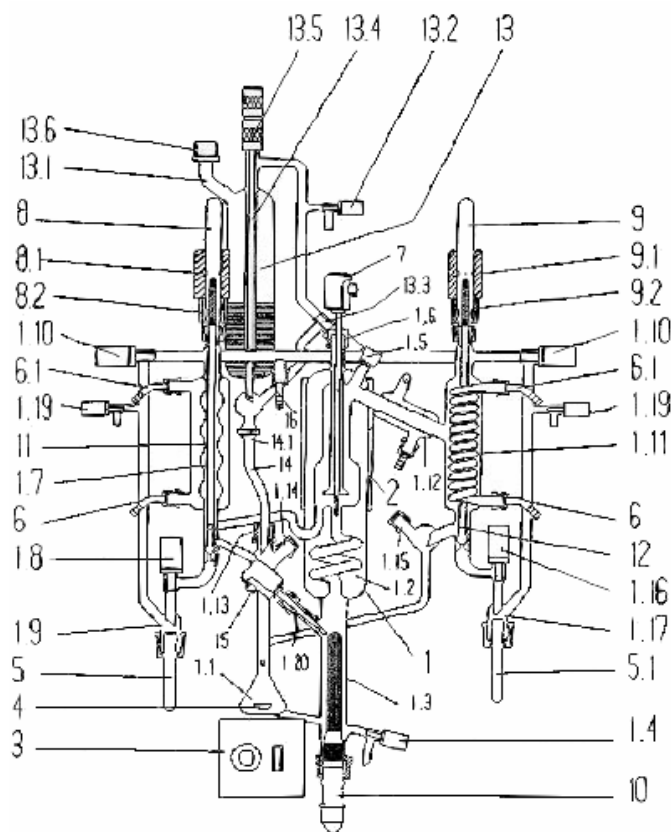


**Figura 9:** Ebulliômetro com amostragem das fases líquidas e vapor;  $C_1$  e  $C_2$  - condensadores;  $S_1$  e  $S_2$  - reservatório para amostragem com seringa;  $V_1$  e  $V_2$  - válvulas para introdução e remoção de amostras;  $H_1$  e  $H_2$  - bomba cottrell e aquecedor para evitar condensação; A e B - dispositivos de mistura; K - conta gotas; T - poço para termômetro; M - manostato; E - câmara de equilíbrio; J - jaqueta com vácuo.

Após os métodos de circulação terem sido diversas vezes revisados<sup>38,45</sup>, os requisitos de projeto de uma célula de recirculação foram formulados<sup>10</sup>. Dentre vários projetos, um bem sucedido de célula de circulação da fase vapor foi desenvolvido por Othmer<sup>9</sup>, em 1928, projeto a partir do qual gerou uma série de outros projetos modificados<sup>10,11</sup>.

Um exemplo de um ebulliômetro bastante eficiente é o ebulliômetro de *Fischer*, Figura 10, o qual opera com a recirculação das fase líquida e vapor, estas, mantidas em contato até que se atinja o estado de equilíbrio (regime permanente). A mistura líquida é colocada no frasco (1.1) e, então, é aquecida até entrar em ebulição na câmara (1.3). O vapor desprendido carrega gotículas da fase líquida. Ambas as fases (vapor + gotículas do líquido) sobem juntas através do tubo (1.2), denominado “bomba *Cottrell*”. Durante o percurso pelo tubo, há o contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa, necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. Um termopar (7), localizado no final da “bomba *Cottrell*” registra a temperatura de

*equilíbrio* naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador (1.19) e retorna ao frasco da mistura. As gotículas de líquido retornam ao frasco de mistura através do tubo (1.14). Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio, são retiradas amostras da fase líquida (frasco 5) e vapor (frasco 5.1), simultaneamente, através do acionamento das válvulas (11) e (12). Estas amostras são analisadas para que sejam determinadas suas composições.



**Figura 10:** Esquema do ebuliômetro de Fischer

A vantagem desse equipamento consiste em haver uma boa circulação das fases, possuir um sistema de coleta automatizado e em poder ser acoplado a um controlador, o qual permite um completo acompanhamento do experimento, contudo tem a desvantagem de ter um custo bastante elevado.

---

## Capítulo III

# METODOLOGIA EXPERIMENTAL E MATERIAIS UTILIZADOS

---

## 3. Metodologia Experimental e Materiais

### 3.1 Degradação Fotoquímica

O desenvolvimento experimental dos ensaios de degradação fotoquímica consiste na utilização do processo foto-Fenton para a degradação de efluentes aquosos contendo poluentes orgânicos, por meio de um reator solar do tipo filme descendente.

O esquema do reator utilizado para os experimentos de degradação fotoquímica, Figura 11, consiste de um reator solar do tipo filme descendente (1) acoplado a um tanque de mistura (2), e este, a uma bomba de recirculação (3). Uma bomba peristáltica (4) garante a dosagem do peróxido de hidrogênio (5) para o tanque de mistura, enquanto que a solução de ferro (6) é adicionada no início do processo. Um sectum (7) permite a retirada de amostras por meio de uma seringa (8), e mecanismo de ajuste (9) permite a adaptação do ângulo de inclinação do reator conforme a necessidade. O reator possui uma tampa de vidro (10) removível de 4mm de espessura para evitar a evaporação de produtos voláteis presentes no efluente, durante o processo de fotodegradação.

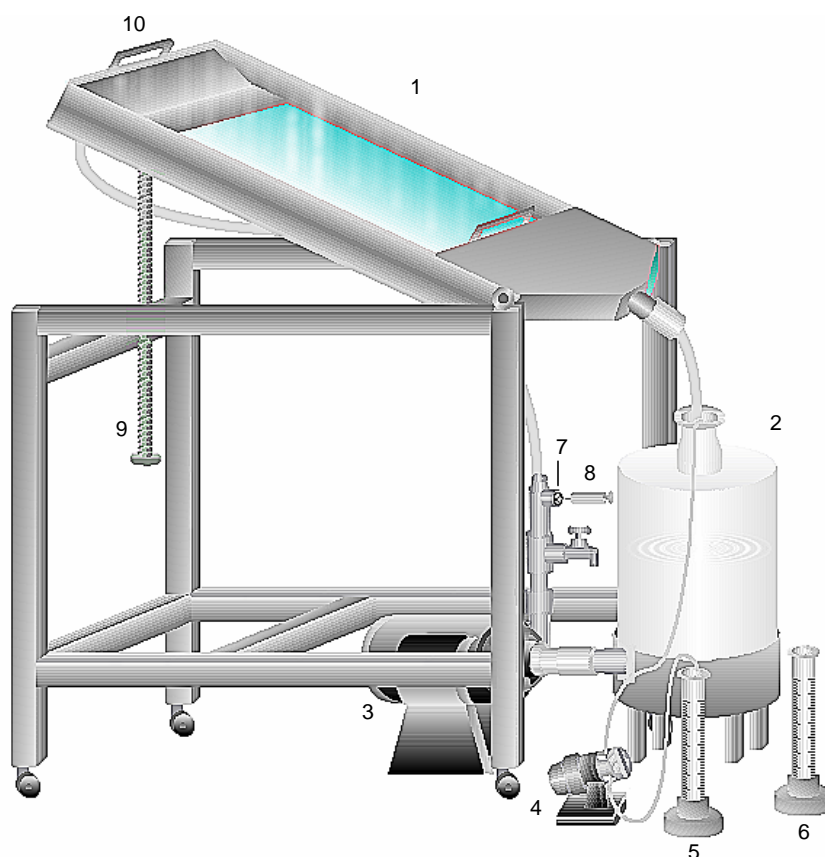


Figura 11: Esquema do reator solar do tipo filme descendente

O reator apresenta uma superfície irradiada de área 0,44 m<sup>2</sup>. A Figura 12 mostra as dimensões do reator.

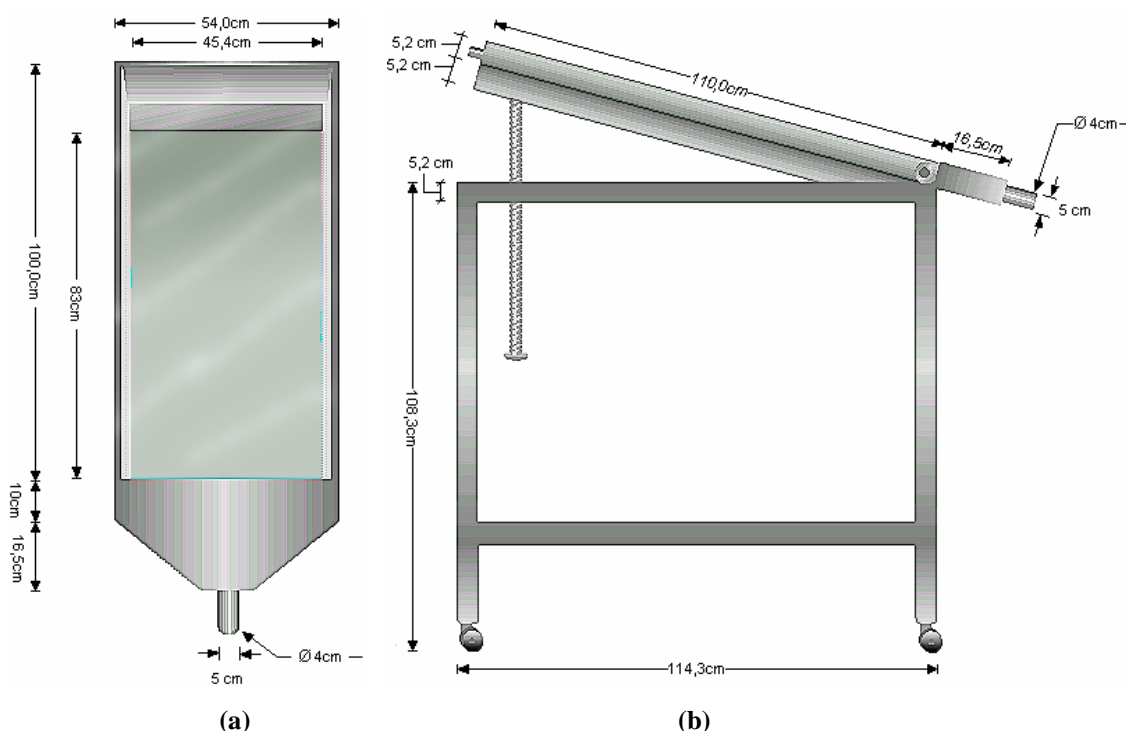


Figura 12: Dimensões do reator solar: (a) vista superior do reator solar; (b) vista lateral do reator solar.

### 3.1.1 Degradação Fotoquímica do Fenol

Os experimentos fotodegradativos do fenol em meio aquoso foram realizados como testes preliminares do reator, além do intuito de investigar a influência da radiação solar no sistema foto-Fenton, comparando os resultados obtidos nos ensaios experimentais realizados no Estado do Rio Grande do Norte (na UFRN – Universidade Federal do Rio Grande do Norte), com os dados obtidos na USP (Universidade de São Paulo), no Estado de São Paulo, e utilizando um reator solar do tipo filme descendente operando, em ambos os locais, nas mesmas condições. Foram estudadas também, a influência dos reagentes (íons de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) e da concentração de poluente (fenol).

Foram realizados 4 ensaios experimentais em condições operacionais diferentes, as quase são mostradas na tabela a seguir:

Ensaio Variável	Condição experimental			
	1	2	3	4
[Fe <sup>2+</sup> ]	1mM	1mM	0.65mM	5mM
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	100mM	100mM	55mM	150mM
[Fenol]	100ppmC	1000ppmC	550ppmC	1000ppmC

Tabela 2: Condições de operação para os experimentos de degradação do fenol em meio aquoso.

### 3.1.1.1 Materiais e Reagentes Utilizados

Foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes:

- reator solar do tipo descendente;
- bomba centrífuga;
- tanque de mistura;
- termômetro de mercúrio;
- provetas;
- pipetas;
- balões volumétricos;
- seringas;
- ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ );
- peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , 30%);
- sulfato ferroso heptahidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ).

### 3.1.1.2 Metodologia

O efluente contendo a concentração desejada de fenol, em 8L de efluente, foi adicionado ao tanque de mistura, e, então, a bomba de circulação foi acionada. Em seguida o pH inicial da solução foi ajustado para 3, com a adição de  $H_2SO_4$  concentrado. O tempo de reação era iniciado com a adição da solução de  $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ , preparada previamente em um balão volumétrico, e do  $H_2O_2$ , este último, sendo adicionado em volumes iguais a cada 60 minutos de experimento. A temperatura no reator era monitorada por meio de um termômetro de mercúrio.

Foram coletadas amostras em diferentes tempos reacionais e, em seguida, diluídas a uma razão de 1/10 para, então, serem analisadas quanto à demanda química de oxigênio (DQO).

### 3.1.2 Degradação Fotoquímica da Gasolina de Refinaria

Para realização dos experimentos de degradação fotoquímica da gasolina de refinaria, foi preparado um efluente mimetizado de gasolina refinaria, isenta de álcool, visando simular uma contaminação da água por gasolina.

A gasolina de refinaria foi escolhida como composto modelo por não apresentar álcool e demais aditivos em sua composição, os quais podem apresentar uma alta solubilidade em água e, assim, alterar e/ou ocultar a concentração dos hidrocarbonetos.



### 3.1.2.1 Planejamento Experimental

Os experimentos foram realizados, em seqüência aleatória, de acordo com o planejamento experimental completo a dois níveis ( $2^3$ ), com três repetições do ponto central (0 0 0), perfazendo um total de 11 experimentos, onde foram estudados os efeitos da quantidade de reagentes ( $H_2O_2$  e solução de ferro) e a concentração de sal (cloreto de sódio, NaCl). Estas variáveis e as condições experimentais, bem como o planejamento experimental, estão representados nas Tabelas 3 e 4 e na Figura 13.

Variável	Nível (codificado)	Nível (absoluto)
[Fe <sup>2+</sup> ]	-1	0,50 mM
	0	0,75 mM
	+1	1,00 mM
[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	-1	100 mM
	0	150 mM
	+1	200 mM
[NaCl]	-1	200 ppm
	0	1100 ppm
	+1	2000 ppm

Tabela 3: Níveis das variáveis em estudo.

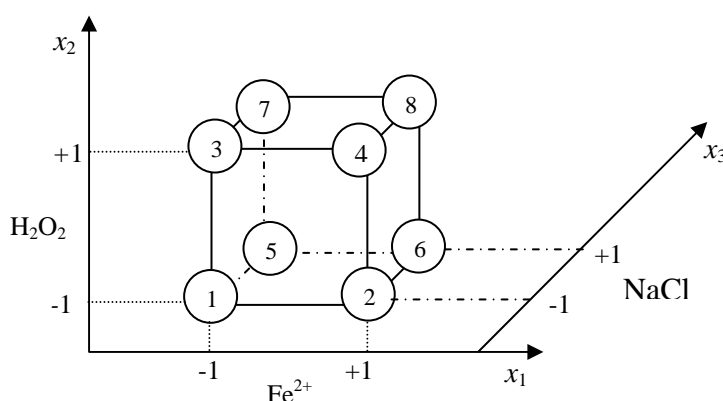


Figura 13: Esquema do planejamento experimental completo de 2 níveis ( $2^3$ ). Onde os eixos  $x_1$ ,  $x_2$ ,  $x_3$  representam [Fe<sup>2+</sup>], [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e [NaCl], respectivamente.

Experimento	Ordem de Realização	[Fe <sup>+2</sup> ]	[H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]	[NaCl]
1	4	-	-	-
2	9	+	-	-
3	6	-	+	-
4	11	+	+	-
5	3	-	-	+
6	2	+	-	+
7	8	-	+	+
8	5	+	+	+
9	7	0	0	0
10	10	0	0	0
11	1	0	0	0

Tabela 4: Planejamento experimental completo de níveis (2<sup>3</sup>).

Em todos os experimentos a concentração inicial de gasolina foi mantida dentro de uma mesma faixa de concentração (78,0 ± 5,0 ppmC).

### 3.1.2.2 Materiais e Reagentes Utilizados

Foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes.

Ensaio experimentais:

- reator solar do tipo descendente;
- bomba centrífuga;
- bomba peristáltica;
- tanque de mistura;
- termômetro digital PT-100;
- provetas;
- seringas;
- balões volumétricos;
- pipetas;

Materiais para preparo do efluente mimetizado:

- agitador mecânico;
- papel de filtro quantitativo (0,2 µm);
- recipiente de vidro de 20 L;
- funil;
- erlenmeyers;
- pipetas;

Reagentes utilizados:

- ácido sulfúrico concentrado ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ );
- peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 30%);
- sulfato ferroso heptahidratado ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ );
- iodeto de potássio (KI; 0,1M);
- sulfito de sódio ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ; 0,1M);
- hidróxido de sódio (NaOH; 0,1M);
- gasolina de refinaria isenta de álcool.

Equipamento para análise:

- TOC 5000A da Shimadzu.

### 3.1.2.3 Preparo do Efluente Mimetizado

Foram colocados cerca de 800mL de gasolina de refinaria em um recipiente contendo 8L de água destilada. A solução resultante foi agitada durante 30 minutos com o auxílio de um agitador mecânico e, em seguida, deixou-se repousar por alguns minutos.

Após a separação das fases, e a conseqüente acomodação dos hidrocarbonetos na solução aquosa, esta foi removida e filtrada, por duas vezes, com papel de filtro quantitativo (2,0  $\mu\text{m}$ ). Obtendo-se, desta maneira, o efluente mimetizado.

### 3.1.2.4 Metodologia

O procedimento experimental consistiu, primeiramente, da adição de um volume total de 8L do efluente mimetizado, seguido do acionamento da bomba de recirculação da solução a uma vazão de 0,283  $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ . Em seguida, procedeu-se o ajuste do pH inicial da solução para 3, com a adição de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado. O tempo de reação era iniciado com a adição da solução de ferro ( $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ), previamente preparada em um balão volumétrico, e do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , este último sendo adicionado lentamente, com uma vazão de 0,115  $\text{L} \cdot \text{h}^{-1}$ , durante as primeiras duas horas de reação. A temperatura no reator era monitorada por meio de um termômetro digital.

Ao longo do tempo de reação, foram coletadas sete amostras de 5mL cada com o auxílio de uma seringa e mais sete amostras em beakers. À cada amostra das seringas, foi adicionado 2mL de solução inibidora (uma mistura de KI,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  e NaCl), para precipitação do sal de ferro, e, por conseguinte, filtrado utilizando um filtro com membrana

durapode (0,22  $\mu\text{m}$ ) acoplado na seringa para remoção do mesmo. Os filtrados obtidos eram analisados quanto ao carbono orgânico total (COT), em um TOC 5000A da Shimadzu. As amostradas dos beakers eram analisadas quanto à demanda química de oxigênio (DQO).

Para as análises quanto à demanda química de oxigênio, as amostras foram mantidas por três dias de repouso antes de serem analisadas, objetivando a eliminação de todo o  $\text{H}_2\text{O}_2$  contido na amostra, pois, previamente, verificou-se que o mesmo influenciava nas análises de DQO.

Teve-se o cuidado de iniciar os experimentos sempre em uma mesma faixa horária, evitando assim, uma diferença de incidência de radiação. O tempo de reação para todos os ensaios foi de 4,5 horas.

### 3.1.3 Degradação Fotoquímica da Água de Produção

Após os estudos da degradação do fenol e do efluente mimetizado da gasolina de refinaria em meio aquoso, os quais objetivaram estudar o processo e o comportamento das variáveis no mesmo, a degradação fotoquímica da água de produção, um efluente real, constitui do objetivo final deste projeto. A importância desse projeto consiste na utilização de um método tecnicamente eficaz e viável no tratamento de águas produzidas em campo de petróleo, visando o reaproveitamento da mesma, esta, que uma vez tratada, é descartada no mar.

A água de produção utilizada neste projeto consiste da água que é produzida (separada) no processo de separação, água-óleo, do petróleo da Unidade de Processamento de Gás Natural (UPGN) do pólo de Guamaré, localizado Estado do Rio Grande do Norte. Foi realizado um experimento, também, com a água produzida proveniente do emissário da mesma unidade.

Os experimentos foram realizados conforme as condições mostradas na tabela 5.

Condição Experimental	$[\text{H}_2\text{O}_2]$ (mM)	$[\text{Fe}^{2+}]$ (mM)
1*	-	-
2	100	1
3	200	1
4	300	1

**Tabela 5:** Condições experimentais para os experimentos de degradação da água de produção.

\* Reação de fotólise: realizada na ausência de sais de ferro e peróxido de hidrogênio.

### 3.1.3.1 Materiais e Reagentes Utilizados

Para os ensaios experimentais e as análises da amostradas, foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes:

- reator solar do tipo descendente;
- bomba centrífuga;
- bomba peristáltica;
- tanque de mistura;
- termômetro digital PT-100;
- cromatógrafo gasoso GC-17A, Shimadzu;
- TOC 5000A da Shimadzu;
- termômetro digital;
- provetas;
- pipetas;
- balões volumétricos;
- funis de separação;
- seringas;
- ácido sulfúrico concentrado ( $H_2SO_4$ );
- n-heptano (99,97%);
- peróxido de hidrogênio ( $H_2O_2$ , 30%);
- sulfato ferroso heptahidratado ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ );
- água produzida no campo de petróleo de Guamaré.

### 3.1.3.2 Metodologia

Primeiramente, o tanque de mistura foi alimentado com cerca de 7,7L de água produzida, seguido do acionamento da bomba de recirculação. O pH foi verificado e ajustado com  $H_2SO_{4(conc.)}$ , e, em seguida, foi adicionada a solução aquosa de sulfato ferroso (100mL), preparada previamente em um balão volumétrico, simultaneamente com a ativação da bomba peristáltica para dosagem do peróxido de hidrogênio (durante as duas primeiras horas de reação, perfazendo uma vazão de  $115 L \cdot h^{-1}$ ), dando início, assim, ao tempo reacional do experimento. A temperatura do meio reacional foi monitorada ao longo de todo o tempo de experimento por meio de um termômetro digital. Ao longo dos experimentos, foram coletadas amostradas para análises.

### 3.1.3.3 Métodos de Análises

Foram realizados testes da análise das amostras quanto à demanda química de oxigênio (DQO), a qual apresentara problemas com o peróxido de hidrogênio, que estava em excesso nas amostras, influenciando na análise. Para evitar esta interferência, foram realizados testes adicionando dióxido de manganês ( $MnO_2$ ) nas amostras para reagir com  $H_2O_2$ , resultando, desta forma, em sua eliminação. Estes experimentos consistiram na medição da DQO de 5 amostras: água destilada, água destilada +  $H_2O_2$ , água destilada +  $MnO_2$ , água destilada +  $H_2O_2$  +  $MnO_2$ , com pH 5 e água destilada +  $H_2O_2$  +  $MnO_2$ , com pH 11.

Uma metodologia de análise semelhante ao proposto por Bessa et al<sup>46</sup>, em 2001, foi aplicada nas análises das amostras, procedida de análises cromatográficas, as quais foram realizadas pelo Laboratório de Combustíveis da UFRN (GASOL).

As amostras coletadas, com volume de 100mL, ao longo do tempo de cada ensaio experimental (6 horas), foram colocadas em funis de separação, devidamente numerados e protegidos da radiação solar, para, em seguida, serem preparadas para a análise cromatográfica.

O preparo destas amostras consistiu, primeiramente, na adição de 2mL de n-heptano nos funis de separação contendo as amostras, e, então, os mesmos foram vedados e as amostras agitadas vigorosamente durante 1 minuto. Em seguida, deixou-se repousar por 1 hora. A fase orgânica fora então removida e colocada em pequenos recipientes de vidro, com tampas de vedação e preservados em geladeira.

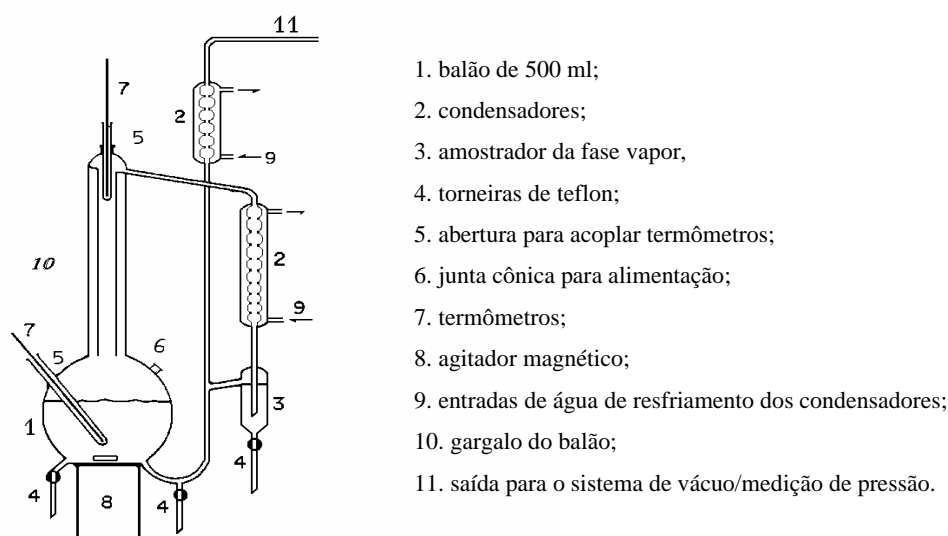
Estas amostras foram analisadas em um cromatógrafo gasoso (GC-17A, Shimadzu), acoplado a um auto-amostrador (AOC-20i, Shimadzu), utilizando uma coluna capilar (Petrocol-DH, 100mx0,25mm ID, Df=0,5 $\mu$ m). As vazões de alimentação do detector ( $N_2$  e  $H_2$ ) foram iguais a 30mL/min. A vazão do gás de arraste ( $N_2$ ) foi de 3mL/min. A programação de temperatura da coluna seguiu as seguintes etapas: a temperatura iniciou em 35°C, mantendo-se por 15min, sendo elevada para 60°C, com uma taxa de 1°C/min, permanecendo neste valor por 20min, em seguida foi elevada para 200°C, com uma taxa de 2°C/min e imediatamente elevada para 250°C a uma taxa de 10°C/min. As temperaturas do injetor e do detector (FID) foram 35°C e 300°C, respectivamente.

As amostras foram analisadas, também quanto ao carbono orgânico total (COT), por meio de um TOC 5000A da Shimadzu.

## 3.2 Equilíbrio Líquido-Vapor e Solubilidade

### 3.2.1 Equilíbrio Líquido-Vapor do Decano

As medidas de equilíbrio líquido-vapor foram realizadas em um ebuliômetro modificado do tipo Othmer de recirculação da fase vapor (Figura 14). Esse equipamento permite coletar amostras da fase líquida e vapor. Foram determinadas as curvas de pressão de vapor para a água bidestilada, para várias misturas de água e hidrocarbonetos (decano e dodecano) e para as águas produzidas nos campos de petróleo coletadas na estação de Guamaré/RN.



**Figura 14:** Esquema do ebuliômetro do tipo Othmer, com recirculação da fase vapor:

#### 3.2.1.1 Materiais e Reagentes Utilizados

Foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes:

- ebuliômetro de Othmer com circulação de vapor;
- agitador magnético;
- sistema de vácuo;
- termômetros;
- bomba de vácuo;
- manômetro de mercúrio;
- banho termostático da Tecnal;
- TOC 5000A da Shimadzu;
- água produzida da estação de tratamento do pólo de Guamaré/RN;
- decano e dodecano da Merck;
- água bidestilada.

### 3.2.1.2 Metodologia

Os condensadores foram resfriados com água de recirculação de um banho termostático a cerca de 278 K, e foi adicionado gelo nos *traps* para, então, a solução ser introduzida no balão do ebuliômetro. A pressão do sistema foi reduzida até a pressão mínima conseguida pela bomba de vácuo. Fechou-se a válvula de vácuo, desligou-se a bomba e iniciou-se o aquecimento e agitação, até que foi atingido o estado de regime permanente. Após o sistema entrar em regime permanente, anotou-se a pressão e a temperatura. Em seguida, aumentou-se um pouco a pressão e aguardou-se que o sistema entrasse novamente em regime permanente, para então anotar a pressão e temperatura. Este procedimento foi repetido até que foi atingida a temperatura ambiente.

Os dados de pressão de vapor do decano foram obtidos a partir do banco de dados eletrônico do DIPPR<sup>47</sup>. Todos os dados experimentais obtidos foram correlacionados de acordo com a equação de Antoine:

$$\log_{10} P \text{ (mmHg)} = A - \frac{B}{T \text{ (}^\circ\text{C)} + C} \quad \text{(Equação 7)}$$

Onde A, B e C são constantes.

O coeficiente de distribuição, ou constante de equilíbrio (K), para o decano em água, foi calculado pela razão entre as composições das fases líquida (x) e vapor (y).

$$K_{n-C_{10}} = \frac{y_{n-C_{10}}}{x_{n-C_{10}}} \quad \text{(Equação 8)}$$

A mesma metodologia foi aplicada para a água bidestilada, a água de produção e o dodecano.

## 3.2.2 Solubilidade Mútua do Decano

### 3.2.2.1 Materiais e Reagentes Utilizados

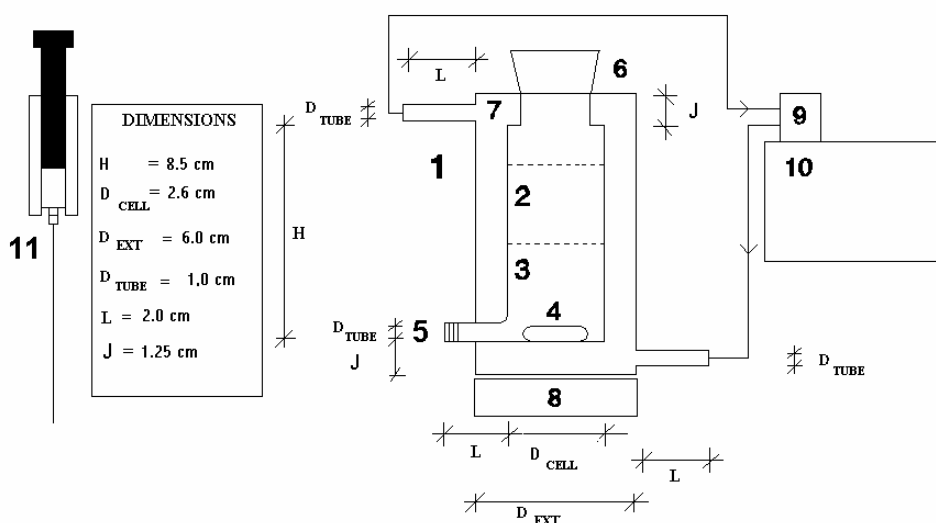
Foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes:

- célula analítica enjaquetada;
- banho termostático da Tecnal;
- TOC 5000A da Shimadzu;
- seringa descartável;
- decano da Merck;
- água bidestilada.



### 3.2.2.2 Metodologia

Foi utilizada para os experimentos de solubilidade uma célula analítica enjaquetada, que permite a coleta tanto da fase orgânica como da aquosa, acoplada a um banho termostático (Figura 15). O hidrocarboneto (decano) em excesso na água bidestilada foi adicionado na célula analítica, esta mistura permanecendo sobre uma agitação por um tempo considerável (30min) e, em seguida, por um tempo de repouso. Após o repouso, foi coletada a amostra da fase aquosa e medida a concentração de carbono orgânico total em um TOC 5000A da Shimadzu.

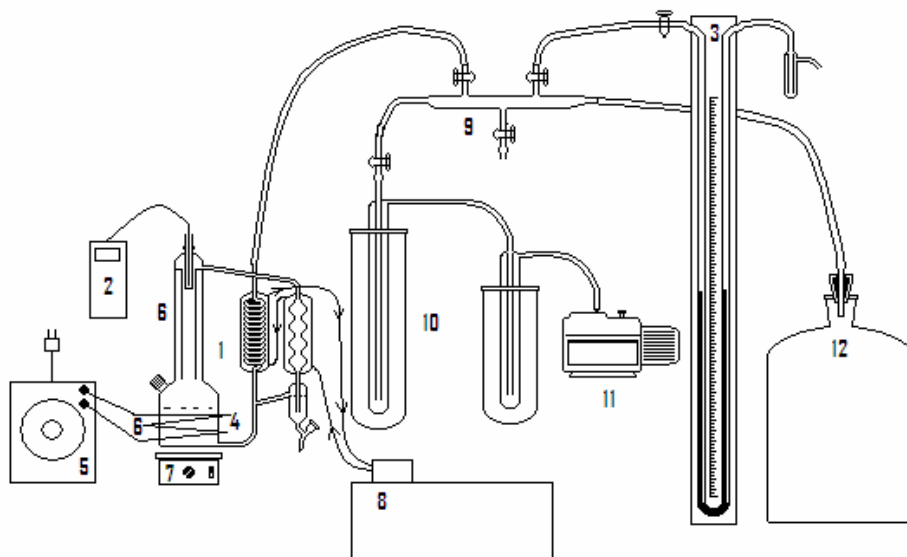


**Figura 15:** Esquema da célula termostaticada: 1. célula analítica enjaquetada; 2. fase orgânica; 3. fase aquosa; 4. barra magnética; 5. conector e septo para amostragem da fase aquosa; 6. junta cônica com tampa para amostragem da fase orgânica e medidas de temperatura; 7. jaqueta; 8. agitador magnético; 9. controlador de temperatura e bomba para a recirculação de água; 10. banho termostático; 11. seringa.

### 3.2.3 Projeto do Ebuliômetro do Tipo Othmer Modificado e Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Acetona + Água

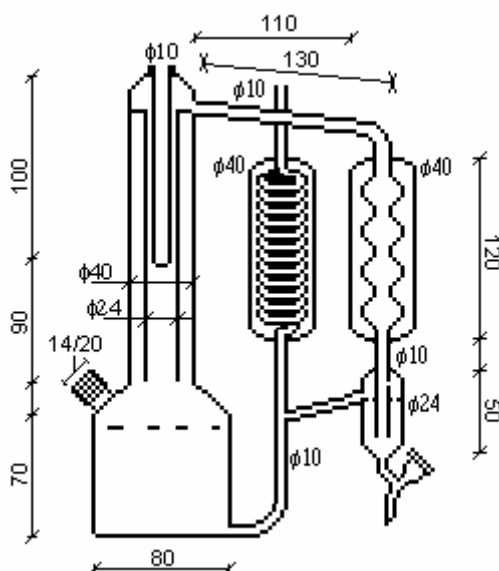
A Figura 16 apresenta um esquema que dá uma visão geral de todos os equipamentos do dispositivo de medição de dados de ELV, baseado no método de circulação da fase vapor. Este dispositivo consiste, basicamente, da célula de circulação, dos dispositivos de medição da temperatura e pressão, dos equipamentos auxiliares como: *trap*, *buffer*, bomba de vácuo, saída para a atmosfera ou gás inerte, agitador magnético, variador de voltagem e resistência elétrica de aquecimento. O mesmo apresenta um método dinâmico analítico e, assim sendo, requer o apoio de dispositivos de análise como densímetro, refractômetro, cromatógrafo ou mesmo um analisador de carbono orgânico total.

Com o intuito de testar e verificar a eficiência do aparelho, foram realizados experimentos para determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetona (1) + água (2).



**Figura 16:** Esquema para determinação de dados de ELV: (1) célula de circulação; (2) termômetro digital PT-100 ( $\pm 0.1$  K); (3) manômetro de mercúrio ( $\pm 0.07$  kPa); (4) resistência elétrica para aquecimento (200 W); (5) regulador de voltagem, ou variac (0-220 V); (6) visor; (7) agitador magnético; (8) banho termostático ( $\pm 0.1$  K) para promover circulação de água refrigerada ( $\sim 276$  K) para os condensadores; (9) manifold; (10) traps; (11) bomba de vácuo; e (12) buffer (20 L).

A Figura 17 mostra as especificações do projeto da célula de circulação.



**Figura 17:** Célula de circulação (dimensões em milímetros).

### 3.2.3.1 Materiais e Reagentes Utilizados

Foram utilizados os seguintes equipamentos e reagentes:

- célula analítica enjaquetada;
- agitador magnético;
- sistema de vácuo;
- termômetros;
- bomba de vácuo;
- manômetro de mercúrio;
- vidraria;
- regulador de voltagem, ou variac (0-220 V);
- banho termostático da Tecnal;
- densímetro Anton Paar DMA-60 com célula remota DMA-602
- água bidestilada;
- acetona (99,6% de pureza) da VETEC.

### 3.2.3.2 Metodologia

Os condensadores foram resfriados com água de recirculação de um banho termostático, a cerca de 278 K. Adicionou-se gelo nos traps com a finalidade de condensar os vapores arrastados pelo vácuo, evitando perda de reagente e protegendo a bomba. Após o sistema estar sob refrigeração, a solução foi introduzida no *boiler* do ebuliômetro e reduziu-se a pressão do sistema até a pressão desejada, utilizando uma bomba de vácuo. Para garantir a estabilidade dentro do sistema, foi conectado ao sistema um tanque Buffer de 20L. Posteriormente, fechou-se a válvula de vácuo e desliga-se a bomba. Então, iniciou-se o aquecimento e agitação, observando-se a recirculação da fase vapor, até que foi atingido o estado de regime permanente, cerca de 30 minutos, observando a recirculação constante da fase vapor. Após a constância da temperatura e do fluxo na pressão desejada por pelo menos 30 minutos, anotou-se a temperatura e a pressão de equilíbrio, em seguida, desligou-se o aquecimento e depressurizou-se o sistema para então coletar as amostras das fases vapor e líquida. Essas amostras, de cerca de 10mL cada, foram analisadas no densímetro digital DMA 60 da Anton Paar, para verificação de suas densidades, e, conseqüentemente, suas composições.

### **3.2.3.3 Curva de Calibração do Densímetro**

As composições das fases líquida e vapor da mistura binária para o sistema acetona + água foram medidas pelo densímetro Anton Paar DMA-60 com célula remota DMA-602, a partir de uma curva de calibração a 25 °C preparada por densimetria, utilizando misturas sintéticas com composições conhecidas para o sistema acetona + água.

As amostras líquidas, para a curva de calibração, foram correlacionadas como função da densidade por meio de um ajuste polinomial de terceira ordem. Assim, as composições não conhecidas das amostras líquidas do ebulliômetro puderam ser determinadas diretamente pela interpolação inversa da curva. A precisão das composições (fração molar), determinadas com este procedimento, é estimada inferior a 0,0005.

---

## Capítulo IV

# **RESULTADOS E CONCLUSÕES**

---

## 4. Resultados e Conclusões

### 4.1 Experimentos de Degradação Fotoquímica

#### 4.1.1 Degradação do Fenol

Com o objetivo de analisar os efeitos da radiação UV, os resultados da degradação do fenol, em meio aquoso, realizados na UFRN, foram comparados com resultados obtidos pelo grupo de pesquisa do departamento de engenharia química da USP, operando nas mesmas condições. A Tabela 6 e a Figura 18 mostram os resultados obtidos para a degradação do fenol, realizados na UFRN, variando as concentrações dos reagentes utilizados na fotodegradação pelo sistema de foto-Fenton, constatando a influência dos mesmos no processo.

Ensaio	Tempo (min)	0	5	30	60	120	180	240
	Análise							
1	DQO (ppm O <sub>2</sub> )	324,93	163,95	22,49	14,80	5,33	2,37	19,53
2	DQO (ppm O <sub>2</sub> )	3337,89	2674,74	2529,47	2636,84	1860,00	1487,37	1550,53
3	DQO (ppm O <sub>2</sub> )	2436,86	1593,96	1608,37	1525,52	1325,60	1309,39	578,15
4	DQO (ppm O <sub>2</sub> )	3730,47	2660,94	2789,80	2590,07	2583,62	1237,05	386,58

Tabela 6: Dados experimentais da degradação do fenol obtidos na UFRN.

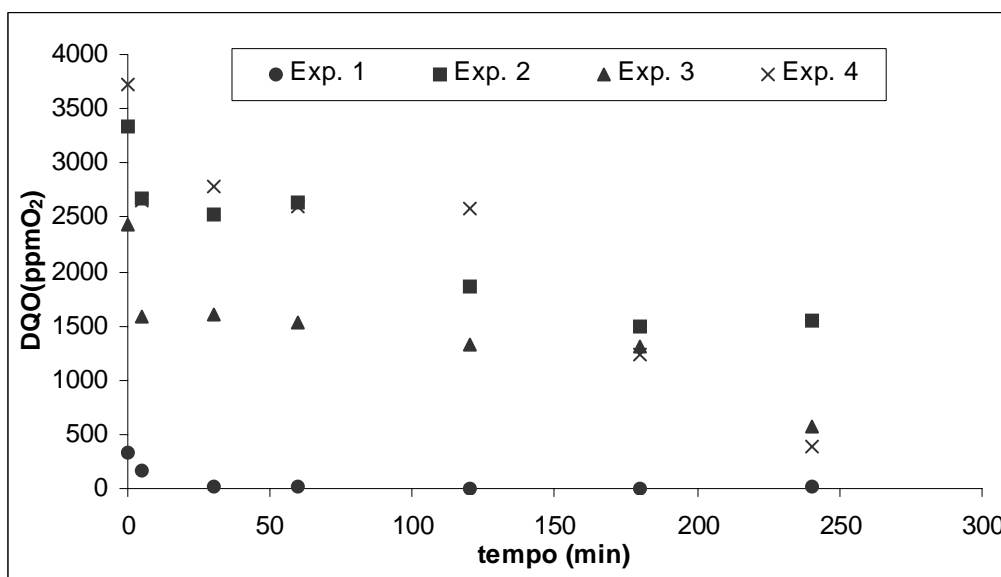
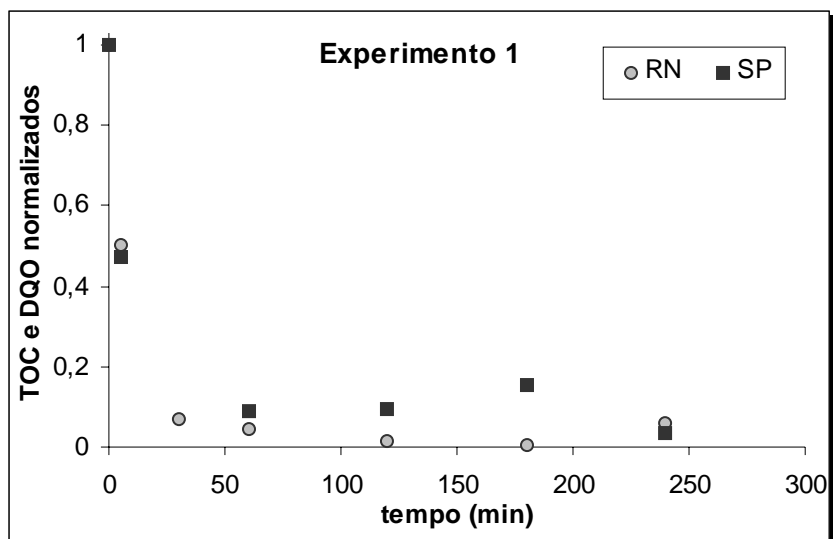
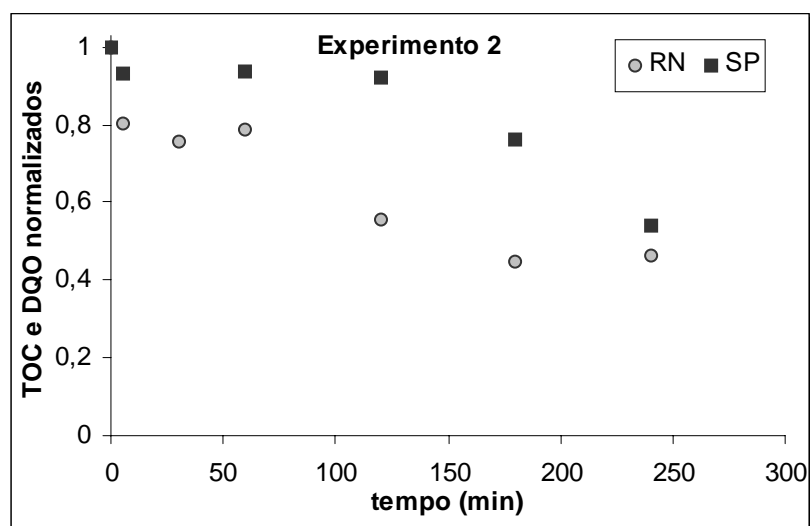


Figura 18: Degradação do fenol em meio aquoso, utilizando um reator solar localizado na UFRN, para várias concentrações dos reagentes.

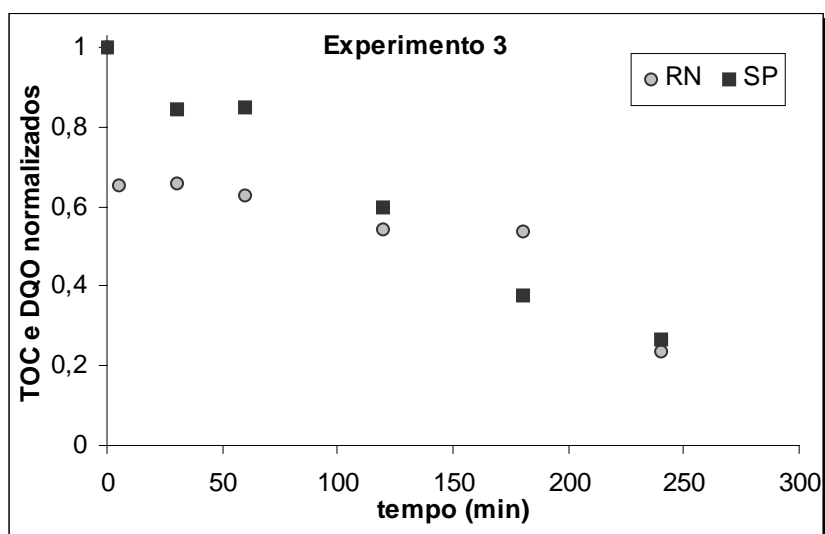
As figuras a seguir mostram as comparações destes experimentos, realizados no Rio Grande do Norte (na UFRN), com os dados obtidos na USP, em São Paulo, ambos sobre mesmas condições operacionais.



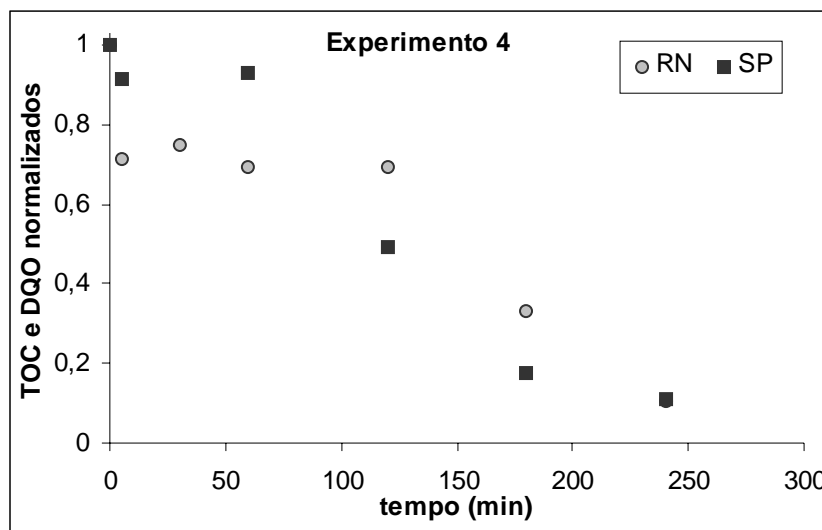
**Figura 19:** Comparação da degradação do fenol quanto à posição geográfica. Condições experimentais:  $[Fe^{2+}] = 1 \text{ mM}$ ,  $[H_2O_2] = 100 \text{ mM}$  e  $[Fenol] = 100 \text{ ppmC}$ .



**Figura 20:** Comparação da degradação do fenol quanto à posição geográfica. Condições experimentais:  $[Fe^{2+}] = 1 \text{ mM}$ ,  $[H_2O_2] = 100 \text{ mM}$  e  $[Fenol] = 1000 \text{ ppmC}$ .



**Figura 21:** Comparação da degradação do fenol quanto à posição geográfica. Condições experimentais:  $[Fe^{2+}] = 0,65 \text{ mM}$ ,  $[H_2O_2] = 55 \text{ mM}$  e  $[Fenol] = 150 \text{ ppmC}$ .

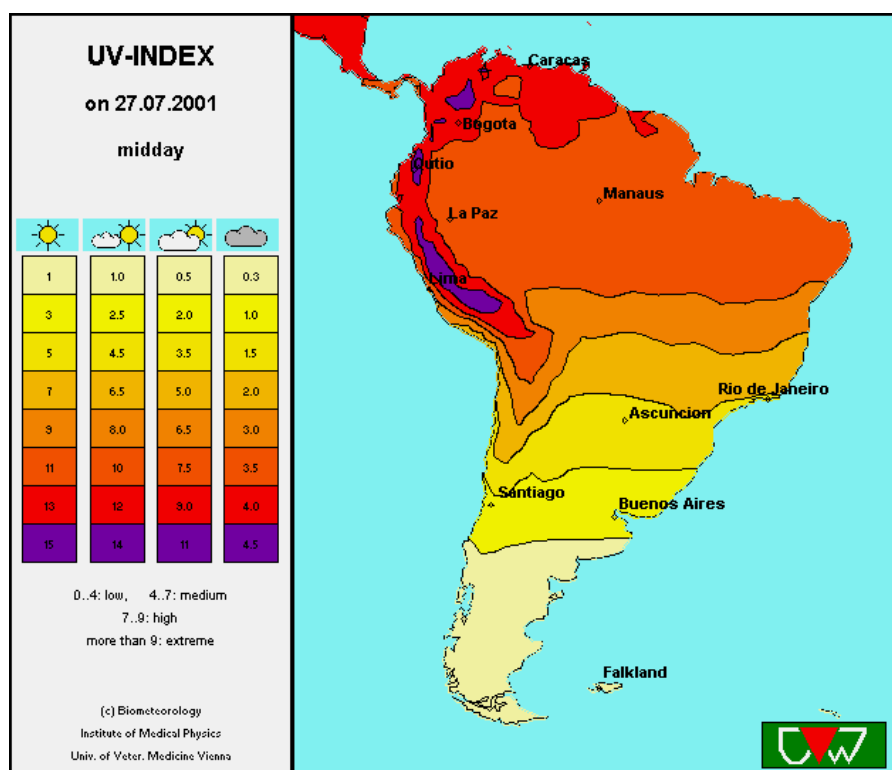


**Figura 22:** Comparação da degradação do fenol quanto à posição geográfica. Condições experimentais:  $[Fe^{2+}] = 5 \text{ mM}$ ,  $[H_2O_2] = 150 \text{ mM}$  e  $[Fenol] = 1000 \text{ ppmC}$ .

Observação: não foram coletadas amostras para o tempo de 5 minutos de reação nos experimentos realizados na USP.

A comparação mostra que há um comportamento similar dos experimentos realizados pelas duas unidades de pesquisa. Embora em ambos chegaram-se a uma degradação semelhante no instante final da reação, os resultados obtidos na UFRN apresentam uma degradação mais rápida nos instantes iniciais, que pode ser observado pela diferença de decaimento da concentração do fenol, apresentado nas figuras anteriores, comparando os resultados obtidos nas duas localidades (RN e SP). Isto, provavelmente, deve-se ao fato do Rio Grande do Norte estar localizado em uma região onde os índices de incidência de radiação solar são maiores do que no estado de São Paulo, como pode ser observado na Figura 23, a qual mostra a incidência de luz solar ultravioleta na região da América do Sul.





**Figura 23:** Incidência de radiação solar (ultravioleta) sobre a América do sul, registrada no dia 21 de julho de 2001 (UV América do Sul, 2002).

Este aumento na taxa de degradação causado, a princípio, pelo aumento da intensidade, pode ser explicado por um aumento na probabilidade da combinação dos radicais hidroxila intermediários formados na superfície das partículas dos íons  $Fe^{2+}$ , conforme visto nas reações 3 a 6 do mecanismo reacional do processo foto-Fenton (seção 2.2.2.1).

Embora a temperatura não apresente uma influência significativa nos processos fotoquímicos, este acréscimo pode ser explicado também pelo aumento da mesma no reator<sup>48</sup>, pois a temperatura do sistema não era controlada, apenas monitorada, e variava entre 25 e 60°C, de acordo com o tempo de exposição e intensidade solar. De acordo com a relação de Arrhenius, a variação da velocidade de reação com a temperatura é devida à constante  $k$  variar quando se altera a temperatura, conforme a equação abaixo:

$$k = A \cdot e^{E_a/RT} \quad (\text{Equação 9})$$

Onde:  $A$  é denominado com sendo o fator de frequência,  $E_a$ , a energia de ativação,  $R$ , a constante dos gases ideais e  $T$ , a temperatura absoluta.

A velocidade da reação teria um aumento exponencial com o aumento da temperatura, contudo, a extensão desse aumento variando de reação para reação.

### 4.1.2 Degradação da Gasolina de Refinaria

A escolha da gasolina de refinaria como composto modelo, como citado anteriormente, deveu-se ao fato desta estar isenta de álcool e demais aditivos presentes na gasolina comercial, os quais podem apresentar uma alta solubilidade em água, podendo, assim, ocultar a concentração dos hidrocarbonetos presente no efluente mimetizado. Os experimentos com o efluente mimetizado de gasolina objetivaram analisar, quantitativamente, a influência dos efeitos ocasionados pelas variáveis dependentes do processo: a concentração de  $H_2O_2$ , a concentração de  $Fe^{2+}$ , e a concentração de NaCl, além dos efeitos das interações entre estas variáveis. O objetivo de se estudar o comportamento do processo de degradação frente à concentração de sal (NaCl) é devido ao mesmo estar, freqüentemente, presente em diversos tipos de efluentes, indústrias ou não.

Na Tabela 7, estão apresentados os resultados obtidos para a degradação da gasolina de refinaria quanto ao carbono orgânico total (COT), apresentados em ppm de carbono, e quanto à demanda química de oxigênio (DQO), apresentados em ppm de oxigênio, de acordo com os níveis das variáveis dependentes (máximo e mínimo) em seqüência ( $Fe^{2+}$ ;  $H_2O_2$ ; NaCl), conforme mostrado na Tabela 3. Na mesma, são apresentados, também, os pontos centrais (0 0 0), que permitiram avaliar o erro experimental, o qual foi de cerca de 3,4 ppmC.

Os resultados da DQO, apresentados em ppm de  $O_2$ , representam o quanto de solução é gasta para se oxidar, supostamente, todo material orgânico contido na amostra analisada.

Ensaio	Níveis*	Tempo(min)	0	5	30	60	120	180	270
		Análise							
1	- - -	DBO (ppmO <sub>2</sub> )	268,44	174,49	62,00	41,54	30,04	14,70	27,48
		COT (ppmC)	79,4	80,79	50,19	29,22	18,65	15,86	11,13
2	+ - -	DBO (ppmO <sub>2</sub> )	290,54	130,33	79,47	52,13	68,66	53,40	37,51
		COT (ppmC)	78,5	59,56	33,84	20,58	13,19	12,81	14,04
3	- + -	DBO (ppmO <sub>2</sub> )	240,95	144,95	133,51	69,30	49,59	57,22	54,68
		COT (ppmC)	81,12	81,14	58,87	38,04	21,66	16,04	16,25
4	+ + -	DBO (ppmO <sub>2</sub> )	302,27	89,51	20,76	16,22	12,32	1,95	42,81
		COT (ppmC)	77,43	54,68	24,19	19,11	13,31	15,64	6,86
5	- - +	DBO (ppmO <sub>2</sub> )	287,63	161,07	70,31	60,72	38,99	33,87	36,43
		COT (ppmC)	78,41	81,45	50,29	40,89	29,62	24,42	26,25
6	+ - +	DBO (ppmO <sub>2</sub> )	267,48	158,90	129,10	82,10	42,37	35,75	46,34
		COT (ppmC)	83,75	84,14	69,50	43,83	35,57	32,59	16,78
7	- + +	DBO (ppmO <sub>2</sub> )	300,46	164,89	78,17	69,01	48,24	43,36	45,80
		COT (ppmC)	79,32	81,09	57,88	35,50	19,92	16,42	15,36
8	+ + +	DBO (ppmO <sub>2</sub> )	301,75	204,99	135,60	117,77	82,76	76,39	70,03
		COT (ppmC)	81,87	82,57	72,17	42,36	33,19	24,08	16,98
9	0 0 0	DBO (ppmO <sub>2</sub> )	236,36	156,91	88,72	38,40	27,81	25,82	20,52
		COT (ppmC)	72,43	49,14	32,54	24,40	21,14	19,64	13,15
10	0 0 0	DBO (ppmO <sub>2</sub> )	288,13	114,60	48,46	24,88	3,27	5,24	15,72
		COT (ppmC)	78,13	79,73	70,01	52,16	28,48	24,37	25,38
11	0 0 0	DBO (ppmO <sub>2</sub> )	250,41	151,84	102,86	121,84	55,10	60,00	41,63
		COT (ppmC)	78,27	54,68	24,19	19,11	13,31	15,64	6,86

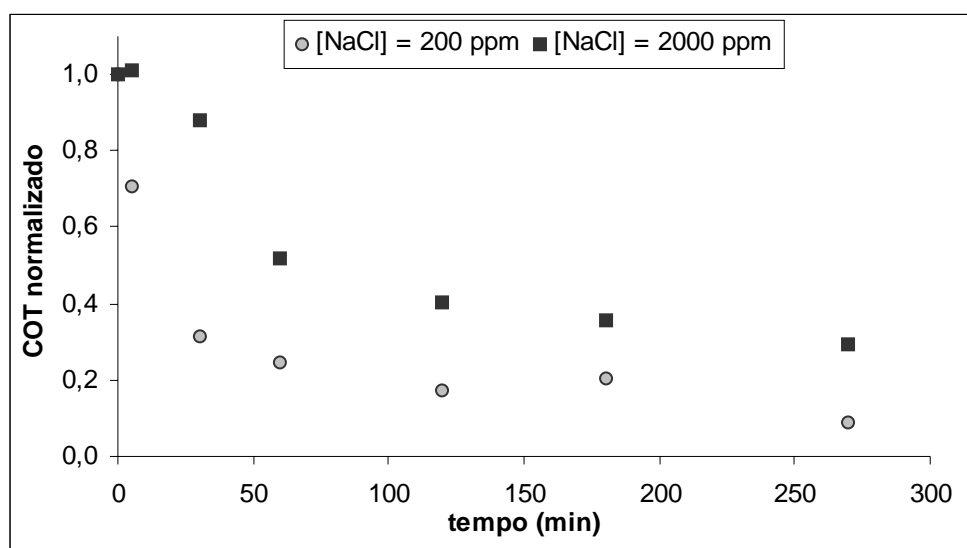
**Tabela 7:** Resultados das análises de DQO (em ppm de O<sub>2</sub>) e COT (em ppm de C) das amostras coletadas ao longo do tempo de reação dos experimentos de degradação fotoquímica da gasolina de refinaria.

(\*): [Fe<sup>2+</sup>], [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e [NaCl], respectivamente.

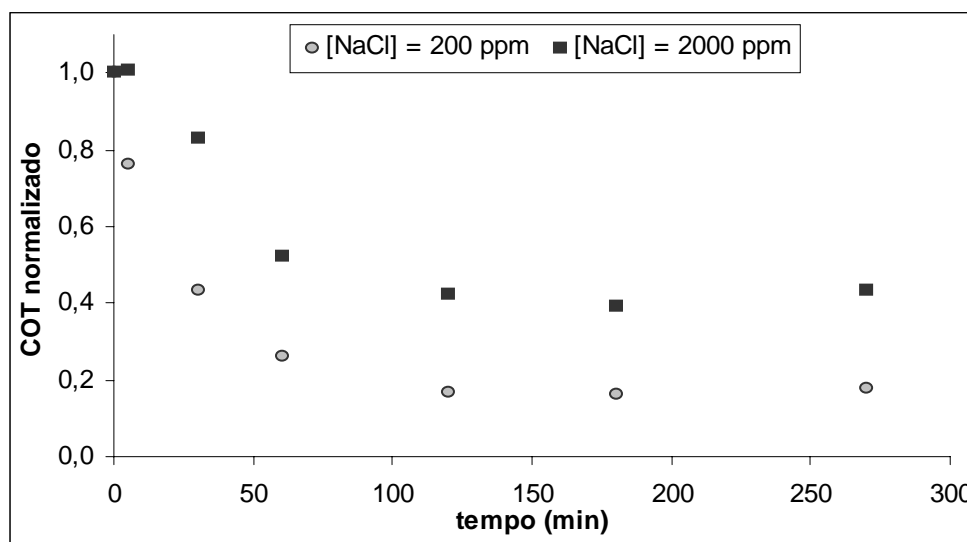
#### 4.1.2.1 Influência da Salinidade do Meio

Comparando o experimento 4 com o 8 (Figura 24-a), ou seja, a mínima (200ppm) com a máxima concentração de NaCl (2000ppm), respectivamente, nas mesmas concentrações de peróxido (200mM) de hidrogênio e de íons ferro (1mM), podemos analisar a influência da salinidade do meio. No ensaio 4, com concentração de 200 ppm de NaCl, pôde-se obter uma mineralização quase completa, 91 % de composto orgânico degradado, enquanto que no ensaio 8, com concentração de 2000 ppm de sal, ocorreu a formação de um patamar de concentração no final da reação, 71 % de material orgânico degradado, evidenciando a formação de um produto de degradação com boa estabilidade química. A influência da salinidade no processo de degradação mostrou-se

ser bastante significativa, contudo, de forma negativa, como pode ser evidenciado também na Figura 24-b, a qual apresentou o mesmo comportamento da comparação anterior. Os gráficos apresentados na Figuras 24 foram plotados a partir dos resultados obtidos em termos de COT normalizado, ou seja,  $COT_i/COT_0$ , onde  $i$  representa o tempo de reação (0, 5, 30, 60, 120, 180 e 270 minutos) e 0, o tempo zero experimental (inicial).



(a)



(b)

**Figura 24:** Comparação dos experimentos para verificação da influência do NaCl na degradação da gasolina de refinaria para mesmas concentrações de  $Fe^{2+}$  e  $H_2O_2$ :

(a) ensaios 4 (nível - + +) e 8 (+ + +); (b) ensaios 2 (nível + - -) e 6 (nível + - +).

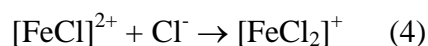
Este fenômeno pode ser provocado por uma provável inibição da reação foto-Fenton ou pela formação de componentes com um alto grau de estabilidade. Estudos feitos anteriormente<sup>49,4</sup> já mostraram que é possível ocorrer uma reação entre os íons

cloreto e os radicais hidroxila. Este efeito pode provocar uma competição entre os íons  $\text{Cl}^-$  e as espécies orgânicas pelos radicais hidroxila, como pode ser observado na reação abaixo.



Os radicais  $\text{Cl}\cdot$ , também, podem promover reações de cloração de compostos orgânicos.

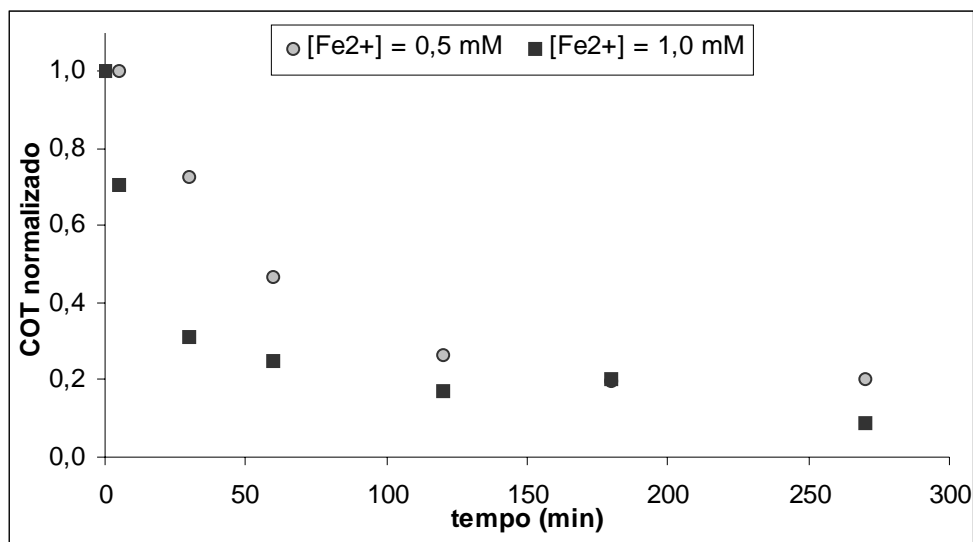
Outro fator que pode inibir a reação de foto-Fenton é a formação de  $[\text{FeCl}]^{2+}$  ou de  $[\text{FeCl}_2]^+$ , resultado da complexação do  $\text{Fe}^{3+}$  na presença de íons cloreto<sup>50,51</sup>, conforme as reações (3) e (4). Estes complexos dificultam a redução dos íons férricos para a espécie  $\text{Fe}^{2+}$ , inibindo o ciclo de reações de oxi-redução em que consiste o processo foto-Fenton.



O efeito negativo do íon cloreto no processo é explicado pela formação de complexos de ferro com este íon cloreto, os quais são mais estáveis que os complexos formados pelo ferro com a água.

#### 4.1.2.2 Influência da Concentração de Sais de Ferro

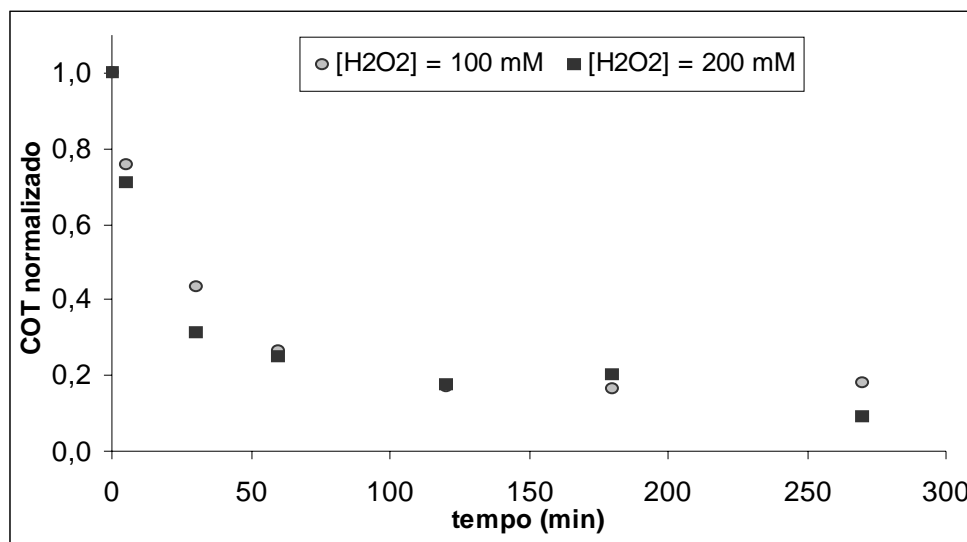
A Figura 25 mostra a influência da concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  no processo. Comparando o ensaio 3 (mínima concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$ ) com o 4 (máxima concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$ ), ambos com as mesmas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (200 mM) e  $\text{NaCl}$  (200 ppm), pode-se verificar que a concentração de íons  $\text{Fe}^{2+}$  mostrou-se ser uma variável bastante relevante. Em 60 minutos de reação, o ensaio 4, com maior concentração de sais de ferro, já degradara 75% do material orgânico, enquanto que o ensaio 3 apenas 53 %.



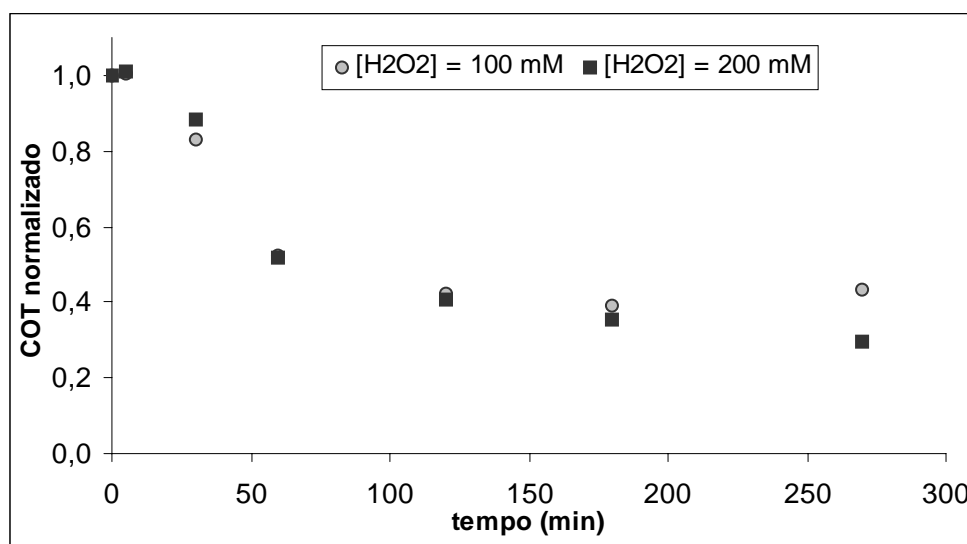
**Figura 25:** Comparação dos experimentos 3 e 4 para verificação da influência da concentração de  $\text{Fe}^{2+}$  na degradação da gasolina de refinaria para mesmas concentrações de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (150 mM) e NaCl (200 ppm).

#### 4.1.2.3 Influência da Concentração de Peróxido de Hidrogênio

O aumento da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  não provocou efeito considerável sobre o processo de degradação ao longo do tempo reacional, como pode ser observado na Figura 26, os quais mostram a comparação dos ensaios 2 e 4 (gráfico C-a), níveis + - - e + + -, respectivamente, e dos ensaios 6 e 8 (gráfico C-b), níveis + - + e + + +, respectivamente. O ensaio 2, operando no nível mínimo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (100 mM), apresentou praticamente a mesma taxa de degradação do material orgânico até o tempo de 180 minutos comparado ao ensaio 4, operando no nível máximo de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (200 mM), divergindo apenas um pouco na degradação do tempo final de reação (270 minutos), o qual obteve-se um percentual de 82 % de degradação contra 91 % do ensaio 4. Este efeito não significativo da concentração de  $\text{H}_2\text{O}_2$  no processo foi devido ao  $\text{H}_2\text{O}_2$  encontrar-se em excesso.



(a)



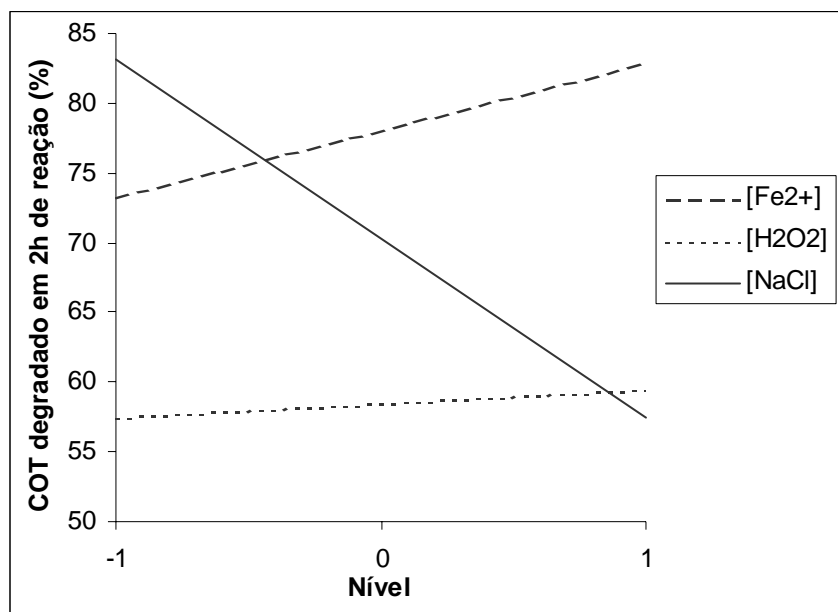
(b)

**Figura 26:** Comparação dos experimentos para verificação da influência do H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> na degradação da gasolina de refinaria para mesmas concentrações de Fe<sup>2+</sup> e H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

(a) ensaios 2 (nível + - -) e 4 (nível + + -); (b) ensaios 6 (nível + - -) e 8 (nível + + +).

Os efeitos das variáveis dependentes do processo podem ser mais bem visualizados na Figura 27, a qual mostra o percentual de degradação da matéria orgânica em duas horas de reação, em relação aos níveis máximo (+1) e mínimo (-1) das concentrações de íons Fe<sup>2+</sup>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e NaCl, considerando, respectivamente, os ensaios 3 e 4, para a variável [Fe<sup>2+</sup>], 6 e 8, para a variável [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] e 2 e 6, para a variável [NaCl]. Na figura, fica evidente que a concentração de NaCl mostrou-se ser a variável de maior influência no processo, porém de forma negativa, pois o aumento da concentração do mesmo decaiu o percentual de degradação da matéria orgânica. O aumento da concentração dos reagentes, tanto dos íons de ferro quanto do peróxido de hidrogênio, influenciaram

na degradação de maneira positiva, sendo que este último pouco significativa comparado às outras variáveis, o que pode ser um indicativo de que o agente oxidante, no presente domínio experimental, estava em excesso.



**Figura 27:** Diagrama da comparação dos efeitos dos níveis máximos e mínimos das concentrações de  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$  e  $\text{NaCl}$ , em termos de percentual de degradação da material orgânica em 2 horas.

### 4.1.3 Degradação da Água de Produção

Um dos fatores de maior dificuldade encontrado neste processo, foi a busca de um método adequado de análise das amostras coletadas dos experimentos com a água de produção.

Os resultados dos testes da análise de demanda química de oxigênio (DQO), mostraram uma boa eficiência do  $\text{MnO}_2$  na eliminação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , e o mesmo mostrou-se não interferir nas análises. Contudo, os resultados obtidos pelas análises de DQO não demonstraram ser coerentes, isto, devido às interferências causadas pela presença de outras substâncias contidas na águas de produção, como, por exemplo, o cloreto, tornando este método inadequado para as análises das amostras de degradação da água de produção.

Os resultados obtidos com as análises quanto ao carbono orgânico total (COT), também não apresentaram conformidades, pois houve uma grande variação nas medidas, devido à significativa presença de carbono (na forma de carbonatos e bicarbonatos), o que aumentava o erro na leitura dos dados do TOC 5000A da Shimadzu, uma vez que o COT é a diferença das leituras de carbono total (CT) e carbono inorgânico (CI).



Os melhores resultados, apresentados neste trabalho, obtidos foram conseguidos pela análise cromatográfica das amostras, baseando-se na estimativa do teor de orgânicos totais (% de orgânicos totais), provenientes dos relatórios dos cromatogramas. Estes valores são representados pelo Teor de Orgânicos (%) contidos na amostra, conforme apresentado na Equação 9, deduzindo-se as percentagens do extrator (n-heptano) e de suas impurezas.

$$\%(\text{Teor de Orgânicos}) = 100 - \%(n\text{-Heptano}) - \%(Impurezas) \quad (\text{Equação 9})$$

O experimento realizado sem a adição dos reagentes (peróxido de hidrogênio e os íons ferrosos), a fotólise da água de produção, teve por finalidade observar a ocorrência, ou não, de uma possível transformação química, somente por ação da radiação solar. Contudo, o experimento revelou o efeito térmico no processo, um outro efeito importante. Embora os experimentos anteriores, a fotodegradação da gasolina de refinaria e do fenol, em solução aquosa, comprovaram que a fotólise não gera uma degradação significativa, foi observado neste experimento que o aumento significativo da temperatura, a qual inicialmente fora de 28,7°C, atingira um máximo de 51,8°C, o que provocou um aumento de concentração dos hidrocarbonetos em solução, aumento este, que pode ser explicado pelo aumento proporcional da solubilidade dos hidrocarbonetos na água, conforme pôde ser comprovado nos experimentos de solubilidade do decano em água (seção 4.2.2) realizados anteriormente. Este efeito pode ser observado na Figura 28, enquanto que a Tabela 8 mostra os resultados obtidos no mesmo.

Fotólise da água de produção			
Tempo (min.)	0	30	360
Temperatura (°C)	28,7	48,3	51,8
Teor de orgânicos (ppm)	3,13	30,89	98,8

**Tabela 8:** Resultados da análise cromatográfica para o experimento de degradação fotoquímica da água produzida em campos de petróleo sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e íons Fe<sup>2+</sup> (reação de fotólise).

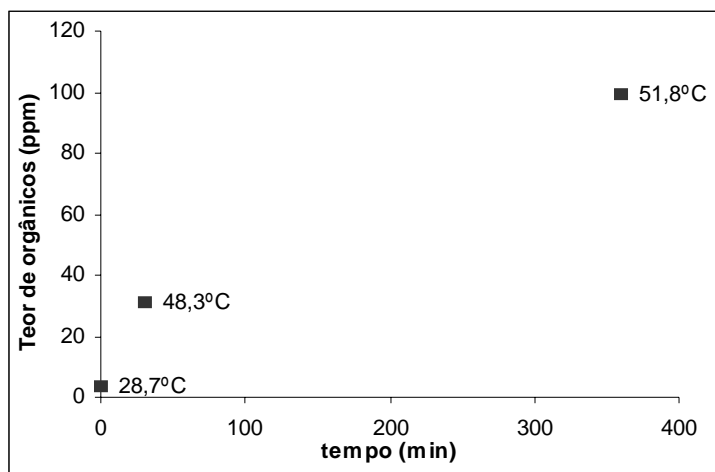
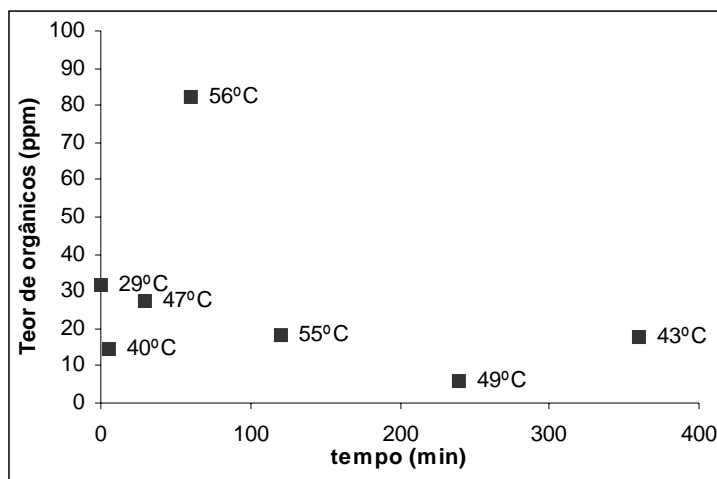


Figura 28: Reação de fotólise (experimento sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e íons Fe<sup>2+</sup>)

Os experimentos realizados na presença de radiação solar e dos reagentes de Fenton (sistema foto-Fenton) revelaram uma competição de dois efeitos durante o processo. Embora o aquecimento do efluente pela radiação solar (efeito térmico) favoreça a dissolução dos compostos orgânicos em suspensão, aumentando o teor de hidrocarbonetos nas amostras, o efeito de degradação fotoquímica, provocado pelo processo foto-Fenton, tende a reduzir a carga orgânica (como desejado), fenômeno, este, que pode ser observado na Figura 29. Nesta figura, pode ser observado um aumento no teor de orgânicos entre os minutos 30 e 60 de reação, devido a uma parada não programada, neste mesmo período, da bomba dosadora de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. O volume restante da solução de peróxido de hidrogênio foi dosado em duas partes iguais nos tempo reacionais de 150 e 180 minutos, período em que ocorreu um rápido decréscimo no teor de orgânicos. A Tabela 9 mostra os resultados obtidos da análise cromatográfica da água de produção para as condições experimentais do ensaio número 3, conforme mostrado na Tabela 5.

Condição experimental: [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] = 200 mM; [Fe <sup>2+</sup> ] = 1 mM							
Tempo (min.)	0	5	30	60	120	240	360
Temperatura (°C)	29	40	47	56	55	49	43
Teor de orgânicos (ppm)	31,97	14,45	27,38	82	18,2	5,87	17,76

Tabela 9: Resultados da análise cromatográfica para o experimento de degradação fotoquímica da água produzida em campos de petróleo. sem adição de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e íons Fe<sup>2+</sup> (reação de fotólise).

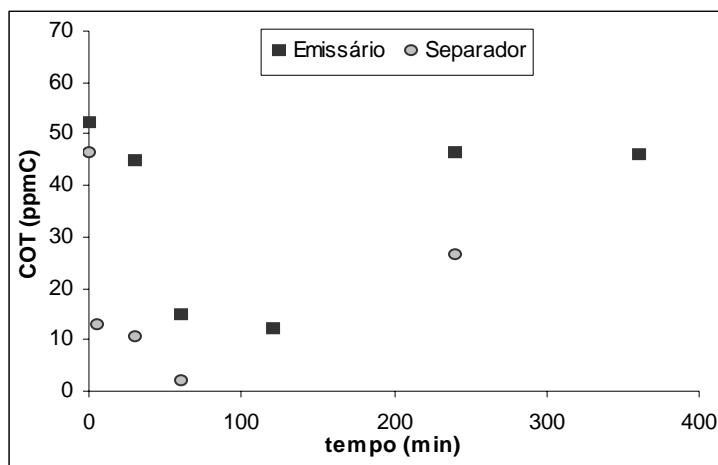


**Figura 29:** Degradação fotoquímica da água produzida. Condições experimentais:  $[Fe^{2+}] = 1mM$  e  $[H_2O_2] = 200mM$

Esta competição entre o efeito térmico e o efeito de degradação pelo sistema foto-Fenton, provoca um comportamento cíclico do teor de orgânicos, durante a sua degradação fotoquímica. Com o aumento da temperatura do meio reacional, os hidrocarbonetos, contidos no óleo em suspensão, migram para a fase aquosa, aumentando o teor de orgânicos, porém estes passam a sofrer o ataque pelos radicais hidroxila, gerados pelo processo foto-Fenton. No início do tempo reacional, observa-se uma maior taxa de reação, provavelmente em função da rápida decomposição de compostos aromáticos, e, portanto, o efeito de fotodegradação predomina sobre o térmico de dissolução. A Figura 30 demonstra a ocorrência destes fenômenos, e a Tabela 10 mostra os resultados obtidos para a degradação fotoquímica da água de produção proveniente do emissário e do separador água-óleo do pólo de Guamaré, ambos realizados nas mesmas condições experimentais.

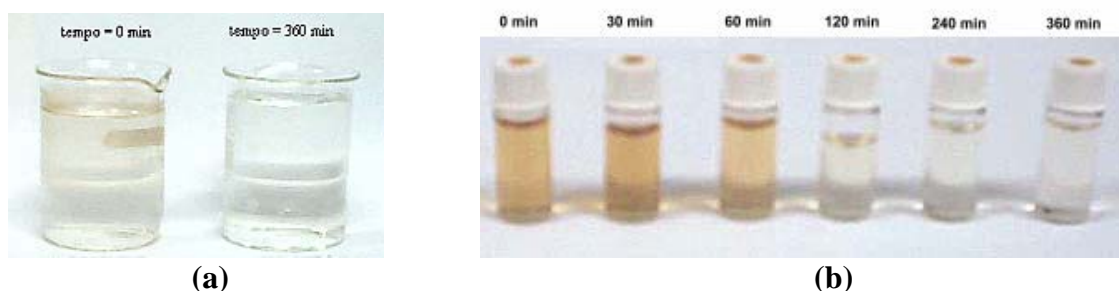
Condição experimentais: $[H_2O_2] = 300 mM$ ; $[Fe^{2+}] = 1 mM$							
Tempo (min.)	0	5	30	60	120	240	360
<b>Efluente</b>							
<b>Emissário</b> (teor de orgânicos em ppm)	51,99	-	44,71	14,64	12,23	46,17	45,98
<b>Separador</b> (teor de orgânicos em ppm)	46,09	12,94	10,6	1,9	-	26,4	-

**Tabela 10:** Resultados da análise cromatográfica para o experimento de degradação fotoquímica da água produzida proveniente do emissário e do separador do campo de petróleo de Guamaré.



**Figura 30:** Comparação da fotodegradação da água produzida proveniente do emissário e do separador do campo de petróleo de Guamaré, para mesmas condições experimentais:  $[Fe^{2+}] = 1mM$  e  $[H_2O_2] = 300mM$ .

De maneira geral, em todos os experimentos, foi possível observar, qualitativa e visualmente, a mudança no aspecto do efluente tratado quanto a sua coloração e turbidez. Observou-se que a solução, inicialmente turva e levemente amarelada, transforma-se em uma solução incolor e com uma turbidez bem mais baixa ao final do tempo de reação. Este é um fator positivo a favor da aplicação do processo foto-Fenton na degradação da água produzida em campos de petróleo, pois a coloração da água, apesar de ser mais relevante esteticamente, constitui-se em uma importante propriedade físico-química a ser considerada. O fenômeno da descoloração pôde ser mais facilmente observado após o preparo das amostras para as análises cromatográficas, ou seja, depois do processo de extração com o n-heptano, onde o teor de orgânicos resulta consideravelmente mais concentrado. Foi possível acompanhar a descoloração gradual com o decorrer do tempo de reação, conforme mostrado na Figura 31.



**Figura 31:** (a) aspectos Inicial e Final do Tratamento, via Processo Foto-Fenton, da Água Produzida em Campos de Petróleo e (b) das amostras extraídas com n-heptano durante um Experimento Foto-Fenton (b)

Apesar das águas produzidas nos campos de petróleo do Estado do Rio Grande do Norte apresentarem um alto teor de sais, em especial os ânions raptadores de radicais hidroxila, tais como  $Cl^-$  e  $CO_3^{2-}$ , os quais inibem fortemente a ação do processo foto-

Fenton, foi possível observar percentagens de degradação do petróleo bastante satisfatórias, indicando a viabilidade técnica deste tratamento, uma vez que foram obtidos teores de hidrocarbonetos, em solução, abaixo de 5 ppm. Este processo pode, portanto, ser aplicado após o separador água-óleo e, então, este efluente aquoso, uma vez separado do orgânico não dissolvido, ser descartado no mar, de acordo com a legislação do CONAMA (Conselho Nacional de Meio Ambiente), a qual limita este valor em 20 ppm em teor de óleos e graxas para o lançamento em mar aberto.

## 4.2 Experimentos de Equilíbrio Líquido-Vapor e Solubilidade

### 4.2.1 Determinação da Curva de Pressão de Vapor do Decano e Dodecano

Os dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor (pressão versus temperatura) obtidos pelo ebuliômetro de Othmer para as misturas aquosas com os hidrocarbonetos (decano e dodecano) e para a água de produção são mostrados na Tabela 11.

Água + decano						Água + dodecano		Água de produção	
20 v/v *		6 v/v *		3,2 v/v *		18 v/v **			
P (mmHg)	T (°C)	P (mmHg)	T (°C)	P (mmHg)	T (°C)	P (mmHg)	T (°C)	P (mmHg)	T (°C)
284.8	73.79	283.4	73.69	282.4	73.49	282.9	73.9	288.8	74.89
350.8	78.88	345.3	78.48	342.4	77.98	342.1	78.5	344.8	79.18
408.7	82.46	405.4	82.27	402.4	81.97	403.2	82.6	404.7	83.26
464.6	85.75	463.4	85.65	482.5	86.45	462.4	86.1	464.6	86.85
526.6	88.94	523.3	88.74	522.5	88.44	522.7	89.3	524.5	90.04
584.4	91.73	583.3	91.53	582.4	91.24	582.9	92.2	584.6	92.83
644.3	94.33	643.3	94.13	642.4	93.73	641.6	94.8	644.7	95.52
704.3	96.61	703.6	96.52	702.5	96.02	702.5	97.3	706.7	98.01
764.2	98.91	763.7	98.91	762.7	98.31	762.8	99.6	764.6	100.31

**Tabela 11:** Dados experimentais obtidos para determinação da pressão de vapor das soluções de água+decano, água+dodecano e água de produção.

(\*) Razão: (volume de água)/(volume de decano). (\*\*) Razão: (volume de água)/(volume de decano).

Os resultados mostram que, para as várias proporções de água e decano nas misturas, as curvas de PxT estão sobrepostas, como mostrado na Figura 32, indicando que o excesso decano na água não influi na pressão de vapor da mesma em baixas pressões. Este comportamento permite trabalhar os dados de pressão-temperatura como sendo dados de mesma concentração das fases líquidas, e observa-se que presença de

compostos orgânicos e inorgânicos dissolvidos na água pode ser detectada pelo comportamento pressão-temperatura no equilíbrio de fases.

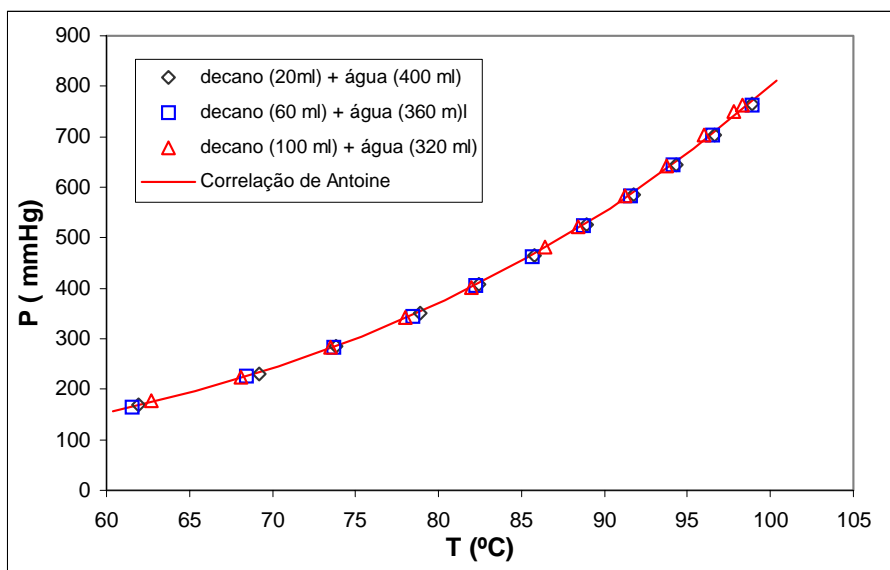
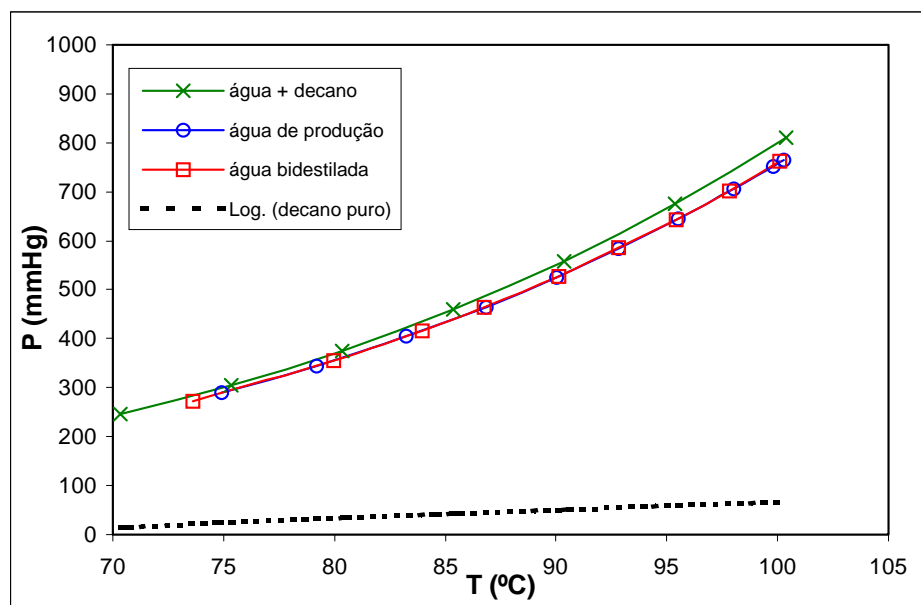


Figura 32: Curvas de pressão de vapor para várias proporções de água+decano e água+dodecano.

A pressão de um sistema, para baixas pressões, pode ser assumida como sendo a soma da pressão de vapor dos componentes puros individuais<sup>6</sup>. Este comportamento foi evidenciado experimentalmente e pode ser observado na Figura 33, a qual mostra que a curva da pressão de vapor da mistura água + decano está um pouco acima da curva de água bidestilada, correspondendo à soma das pressões de vapor da água bidestilada e do decano puro. Observa-se que a pequena diferença se deve ao fato de que o decano tem pressão de vapor baixa. A água de produção apresenta tanto hidrocarbonetos como sais (2000 ppm) dissolvidos, e, este último, diminui a pressão, resultando que o comportamento da pressão de vapor versus temperatura se assemelha ao da água bidestilada (pura), como demonstrado experimentalmente pelos dados obtidos no ebuliômetro.



**Figura 33:** Curvas de pressão de vapor para a água bidestilada, decano puro, mistura água + decano e água de produção da estação de Guararé/RN.

Na Tabela 12 estão apresentadas as constantes de Antoine e a temperatura de ebulição da água bidestilada, mistura água + decano e da água de produção da estação de Guararé, calculadas a partir da Equação 7. Observar-se que a água de produção resultou um ponto de ebulição semelhante ao da água bidestilada, fato explicado também pela presença de sal nesta água.

Constantes de Antoine	A	B	C	T <sub>b</sub> (°C)	Desvio (mmHg)
Mistura água + decano	7,57392	1395,08	198,689	98,57	4,37
Água bidestilada	7,91538	1631,89	224,128	100,01	0,86
Água de produção	7,98999	1693,35	231,331	100,1	1,10

**Tabela 12:** Constantes de Antoine e temperatura de ebulição para água bidestilada, a água de produção e para as misturas de água+decano.

O desvio é expresso pela equação:

$$Desvio = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (P_{\text{exptl}} - P_{\text{calcd}})^2}{N - 3}} \quad (\text{Equação 10})$$

Os resultados de concentração de decano na fase líquida e vapor do decano ao final de cada ensaio experimental são mostrados na tabela a seguir. O valor do coeficiente de partição ( $K_{n-C10(y/x)}$ ) determinado foi de  $0.40 \pm 0.02$ , concluindo que a maior parte fica na fase líquida, o que é compatível, visto que o decano é menos volátil que a água.

Condições		Carbono orgânico total (ppm)		
T (°C)	P (mmHg)	líquido	vapor	$K_{n-C10} (y/x)$
98.1	750.1	7.88	3.03	0.38
97.7	750.7	6.76	2.81	0.42

Tabela 13: Constantes de equilíbrio para a solução de água+decano

#### 4.2.2 Determinação da Solubilidade Mútua do Decano

Os resultados de solubilidade para decano em água mostraram que o decano possui uma solubilidade bastante baixa e um considerável aumento com a elevação da temperatura, como mostrado na Tabela 14.

T(°C)	COT* (ppm)
20	7.545
40	31.66

Tabela 14: Solubilidade do decano em água em termos de Carbono Orgânico Total (COT).

#### 4.2.3 Equilíbrio Líquido-Vapor do Sistema Água + Acetona

A Figura 34 apresenta a qualidade dos dados de densidade-composição obtida para o sistema acetona(1) + água(2) como curva de calibração, em termos do volume de excesso.

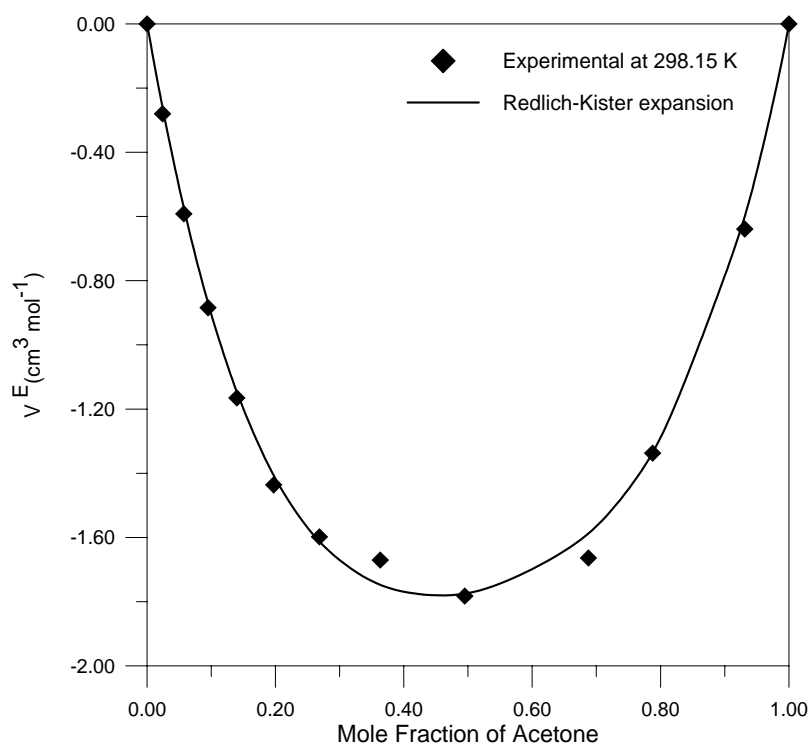


Figura 34: Volume de excesso para acetona(1)+água(2) a 298.15 K, baseado na curva de calibração densidade-composição; Função Redlich-Kister provida:

$$V^E = x_1(1-x_1) \left[ -7.09540 + 0.64662(2x_1 - 1) - 3.82633(2x_1 - 1)^2 \right]$$

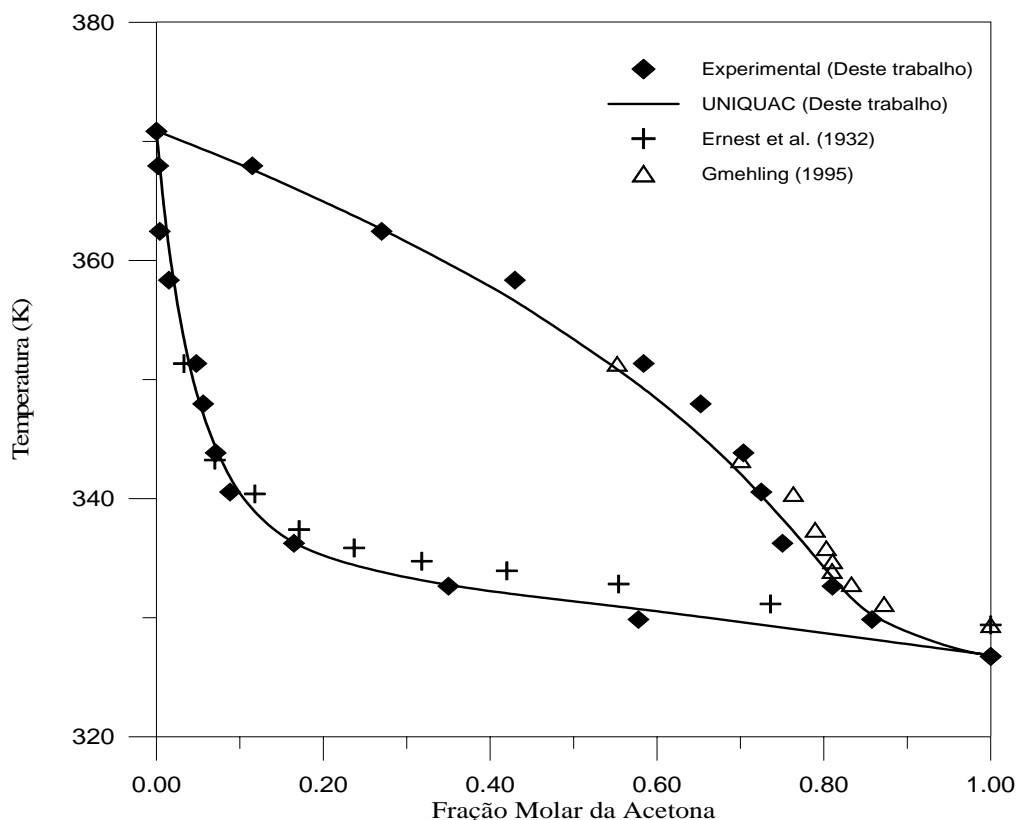


As medidas de pressão de vapor dos componentes puros representam um teste de coerência do ebuliômetro e a metodologia aplicado. Tanto para a acetona como para a água, os valores da pressão de vapor não divergiram mais que 0.3% em relação aos valores informados na literatura<sup>52</sup> pela correlação Antoine.

As medidas de ELV para a água(1)+acetona(2) foram feitas à pressão constante de 93,33 kPa. A Tabela 15 mostra os valores experimentais, e a Figura 35 mostra o comportamento na forma de diagrama de temperatura-composição à pressão constante. Os dados informados por Ernst et. al<sup>53</sup>, em 1932, a 101,325 mmHg também são plotados e associados aos dados observados principalmente em termos de T-x, devido ao fato de que as composições de vapor foram geradas a partir da modelagem apresentada por Gmehling<sup>52</sup>, em 1995, no banco de dados.

$x_1$	$T$ (K)	$y_1$	$P$ (kPa)	$x_1$	$T$ (K)	$y_1$	$P$ (kPa)
0.0000	370.85	0.0000	93.33	0.0710	343.85	0.7036	93.33
0.0020	367.95	0.1148	93.33	0.0881	340.55	0.7250	93.33
0.0040	362.45	0.2698	93.33	0.1647	336.25	0.7505	93.33
0.0150	358.35	0.4296	93.33	0.3499	332.65	0.8104	93.33
0.0477	351.35	0.5839	93.33	0.5777	329.85	0.8577	93.33
0.0559	347.95	0.6522	93.33	1.0000	326.75	1.0000	93.33

**Tabela 15:** Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor obtidos para o sistema acetona(1)+água(2); fração molar do líquido  $x_i$ , temperatura  $T$ , fração molar do vapor  $y_i$  e pressão  $P$ .



**Figura 35:** Diagrama T-x,y para o sistema acetona(1)+água(2); A correlação UNIQUAC é baseada nos dados experimentais a 93.33 kPa; os valores publicados por Ernest et al., em 1932, também são plotados para comparação a 101.325 kPa

Para conferir a consistência dos dados, o programa PARMOD<sup>54</sup> foi aplicado, usando o modelo UNIQUAC<sup>55</sup> para descrever a não-idealidade da fase líquida. A otimização dos parâmetros do UNIQUAC foi baseada em uma probabilidade máxima da redução dos dados, levando em conta todas as variáveis na função objetivo.

A Tabela 16 mostra os parâmetros binários da equação de UNIQUAC, juntamente com os desvios absolutos comuns entre os valores experimentais e os calculados para a temperatura, a pressão, e as frações molares das fases líquido e vapor. Baseado nestes resultados, os dados experimentais podem ser considerados consistentes.

Sistema	$\Delta T$ (K)	$\Delta P$ (kPa)	$a_{ij}^a$ (K)	$a_{ji}$ (K)	$AAD_x^b$	$AAD_T$ (K)	$AAD_y$	$AAD_P$ (kPa)
Acetona + Decano	327-371	93.33	328.8	-49.88	0.0062	0.95	0.0093	0.11

$$^a a_{ij} = (u_{ij} - u_{jj}) / R, r_1=2,5735; q_1=2.3360; r_2=0.9200; q_2=1,4000.$$

$$^b AAD = (1/N) \sum_{i=1}^N |(exp - calc)_i|; \sigma_T=0,1 K; \sigma_P=0,07 kPa; \sigma_x=\sigma_y=0,001$$

**Tabela 16:** Teste de consistência termodinâmica dos desvios e parâmetros do UNIQUAC para o sistema acetona(1)+água(2)

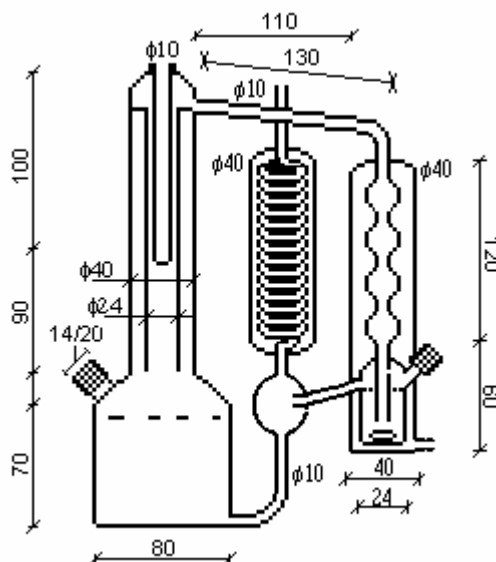
Esta célula mostrou-se adequado para a caracterização via curvas de destilação, pela facilidade de amostragem do destilado.

A célula de recirculação de vapor projetada foi desenvolvida para tornar viável, a determinação de dados de ELV de uma forma simples e de baixo custo. O projeto visa trabalhar para uma ampla gama de componentes e também pode ser estendido para pressões altas.

A precisão dos dados observados foi satisfatoriamente boa, mas pode ser melhorado usando instrumentos mais precisos para medir a temperatura e a pressão, usando um grau maior de pureza dos reagentes e introduzindo nitrogênio seco como atmosfera sintética no tanque, ao invés de ar. O uso de ar pode causar degradação térmica dos componentes.

Embora o instrumento de análise usado, o densímetro digital Anton Paar, apresente uma boa precisão, foram achadas algumas melhorias no *lay-out* da célula, principalmente a inclusão de um contador de gotas e um coletor mais adequado para preservar a amostra da fase de vapor contra perda de substâncias mais voláteis. Estas alterações foram propostas para um projeto de uma nova célula.

Esta nova célula, Figura 36, trata-se de um sistema mais avançado e orientado para a determinação de dados de ELV para uma maior faixa de sistemas, pois o coletor de amostra da fase vapor dispõe de camisa de refrigeração para evitar vaporização, ou alteração da amostra e também de agitador. Esse projeto também dispõe de um contador de condensado, que facilita o controle da recirculação pela regulação do aquecimento.



**Figura 36:** Modelo da célula de circulação aperfeiçoada (dimensões em milímetros).

---

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## 5. Referências Bibliográficas

---

1. Programa Nacional de Cooperação Acadêmica – PROCAD, Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – CAPES, disponível em: <<http://www.capes.gov.br/>>.
2. Huang, C. P., Dong, C.; Tang, Z., *Waste Manag.*, v.13, p.361, 1993.
3. Bolton, J. R., Bircher, K. G., Tumas, W., Tolman, C. A., *Figures-of-Merit for the Technical Development and Application of Advanced Oxidation Processes*, Journal of Advanced Oxidation Technologies 02 November, 1995.
4. Pignatello, J. J., Dark and Photoassisted Fe<sup>3+</sup> Catalyzed Degradation of Chlorophenoxy Herbicides by Hydrogen Peroxide, *Environ. Sci. Technol.*, v.26, p.944-951, 1992.
5. Watts, R. J., Haller, D. R., Jones, A. P., Teel, A. L., *A foundation for the Risk-based Treatment of Gasoline-contaminated Soils Using Modified Fenton's Reactions*, Journal of Hazardous Materials B76, p. 73–89, 2000.
6. Tsonopoulos, C., Wilson, G. M., *High-temperature Mutual Solubilities of Hydrocarbons and Water*, AIChE Journal, 29 (6), p. 990-999, 1983.
7. Tsonopoulos, C., *Thermodynamic Analysis of the Mutual Solubilities of Normal Alkanes and Water*, Fluid Phase Equilibria, nº 156, p. 21-33, 1999.
8. Pedersen, K.S., Milter, J., Rasmussen, C.P., *Mutual Solubility of Water and a Reservoir Fluid at High Temperatures and Pressures Experimental and Simulated Data*, Fluid Phase Equilibria, 189, p. 85-97, 2001.
9. Othmer, D.F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 20, 743, 1928.
10. Macedo, M.E.R.A., *Determinação Experimental, Correlação e Previsão de Equilíbrio de Fases*, Tese de Doutorado Apresentada à Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal, 1984.
11. Hakuta, T., Negishi, A., Goto, T., Kato, J., Ishizaka, S., *Vapor-liquid Equilibria of Some Pollutants in Aqueous and Saline Solutions*, Desalination, 21, 11, 1977.
12. Neumann, M. G., Quina, F. H., *Química Nova*, vol. 25, nº 6b, São Paulo, Nov/Dez, 2002.
13. Barrow, G. M., *Introduction to Molecular Spectroscopy*, McGraw-Hill, New York, 1962.
14. Braun, A. M., Maurette, M. T., Oliveros, E.; *Photochemical Technology*, John Wiley & Sons Ltd, Inglaterra, 1991.
15. Birks, J. B., *Photophysics of Aromatic Molecules*, Wiley Interscience, London, 1970.
16. Atvars, T. D. Z. e Martelli, C., *Espectroscopia Eletrônica de Emissão*, 2002. Disponível em: <[http://www.chemkeys.com/bra/md/ede\\_5/edl\\_14/eede\\_25/eede\\_25.htm](http://www.chemkeys.com/bra/md/ede_5/edl_14/eede_25/eede_25.htm)>
17. Rohatgi - Mukherjee, K.K., *Fundamentals of Photochemistry (revised edition)*, Wiley Eastern Limited, New Delhi, 1986.

18. Mahan, B. M., Myers, R. J., *Química um Curso Universitário*, Editora Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1995.
19. Crittenden J. C., Suri, R. P. S., Perram, D. L., Hand, D. W., *Decontamination of Water Using Adsorption and Photocatalysis*, Water Research, v.31, n.3, p.411-418, 1997.
20. Muszkat, L., Bir, L., Feigelson, L., *Solar photocatalytic Mineralization of Pesticides in Polluted Waters*, J. Photochem. Photobiol. A:Chem., v.87, p.85-88, 1995.
21. Malato, S., Blanco, J., Vidal, A., Richter, C., *Photocatalysis with Solar Energy at a Pilot-plant Scale: an overview*, Applied Catalysis B: Environmental 37, p. 1–15, 2002.
22. Holland, J. E., Boyd, G. R., Reimers, R. S., Englande, A. J., *Potential of Advanced Oxidation Processes (AOP) for Simultaneous Disinfection and Polishing of Drinking Water*, ASCE New Orleans Branch – LA Civil Engineering Conference & Show, Kenner, LA, Estados Unidos da América, 2002.
23. Higarashi, M. M., Moreira, J. C., Oliveira, A. S., Ferreira, L. F., V., *A Utilização de Processos Oxidativos Avançados na Descontaminação do Meio Ambiente*.
24. Champion, L., Giannotti, C., Quazzani, J., *Photocatalytic Degradation of 5-Nitro-1,2,4-Triazol in Aqueous Suspension of TiO<sub>2</sub>. Comparison with Fenton Oxidation*, Chemosphere, vol. 38, nº 7, p. 1561-1570, 1990.
25. Malato, S., Blanco, J., Richter, C., Milow, B., Maldonado, M. I., *Pre-Industrial Experience in Solar Photocatalytic Mineralization of Real Wastewater. Application to Pesticide Contaner Recycling*, Wat. Sci. Tech., vol. 40, nº 4-5, p. 123-130, 1999.
26. Heredia, J. B., Torregrosa, J., Dominguez, J. R., Peres, J. A., *Oxidation of p-hydroxybenzoic Acid by UV Radiation and by TiO<sub>2</sub>/UV Radiation: Comparison and Modelling of Reaction Kinetic*, Journal of Hazardous Materials B83, p. 255–264, 2001.
27. Braun, A. M., Oliveros, E., *How to Evaluate Photochemical Methods for Water Treatment*. Wat. Sci. Tech.,v.35, p.17-23, 1997.
28. Sýkora, J., Pado, M., Tatarko, M., Izakovic, M., *Homogeneous photo-oxidation of phenols: influence of metals*. J. Photochem. Photobiol. A.: Chem., v.110, p.167-175, 1997.
29. Henle, E. S., Luo, Y., Linn S., *Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, and Oxygen React with DNA-Derived Radicals Formed During Iron-Mediated Fenton Reactions*, Biochemistry, v.35, p.12212-12219. 1996.
30. Giroto, J. A., *Estudo do Processo de Degradação Fotoquímica de Soluções Aquosas de Álcool Polivinílico*, 93f. (Dissertação), Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, Departamento de Engenharia Química, São Paulo, 2002.
31. Kiwi, J., Lopez, A., Nadtochenko, V., *Mechanism and Kinetics of the OH-Radical Intervention During Fenton Oxidation in the Presence of a Significant Amount of Radical Scavenger (Cl<sup>-</sup>)*, Environ. Sci. Technol., v.34, p.2162-2168, 2000.
32. Rossetti, G. H., Albizzati, E. D., Alfano, O. M., *Decomposition of Formic Acid in a Water Solution Employing the Photo-Fenton Reaction*, Industrial Engineering Chemical Research, v.41, p.1436-1444, 2002.

33. Fallmann, H., Krutzler, T., Bauer, R., Malato, S., Blanco, J., *Applicability of the Photo-Fenton Method for Treating Water Containing Pesticides*, *Catalysis Today* 54, p. 309–319, 1999.
34. Silva, D. N., *Degradação Fotoquímica de Hidrocarbonetos da Gasolina em Efluentes Aquosos*, Dissertação de Mestrado, apresentada ao programa de pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Outubro, 2002.
35. Blanco, J., Malato, S., Sanchez, M., Vidal, A., Sánchez, B., M.E. Arden, S.M.A. Burley, M. Coleman (Eds.), *Proceedings of the ISES Solar World Congress*, Denver, USA, Pergamon Press, Oxford, p. 2097, 1971.
36. Li, J., Vanderbeken, I., Ye, S., Carrier, H., Xans, P., *Prediction of the Solubility and Gas-liquid Equilibria for Gas-water and Light Hydrocarbon-water Systems at High Temperatures and Pressures with a Group Contribution Equation of State*, *Fluid Phase Equilibria*, 131, p. 107-118, 1997.
37. Oliveira, H. N. M, *Determinação de Dados de Equilíbrio de Fases para Sistemas Aquosos Eletrolíticos*, Dissertação de Mestrado, apresentada ao programa de pós-graduação em engenharia química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Junho, 1999.
38. Hála, E., Pick, J., Fried, V., Vilím, O., *Vapour-Liquid Equilibrium*, Pergamon Press, Oxford, England, 1967.
39. Aim, K., Hála, E., *Measurement of Vapor-Liquid Equilibria at Low and Normal Pressures in: Experimental Thermodynamics: Measurement and Correlation*. Inst. Phys. Chem., Polish Acad. Sci., Warszawa, Czechoslovakia, 1988.
40. Abbott, M.M., *Low-Pressure Phase Equilibria: Measurement of VLE*, *Fluid Phase Equilibria*, 29, p.193, 1986.
41. Chiavone-Filho, O, *Phase Behavior of Aqueous Glycol Ether Mixtures: (1) Vapor-Liquid Equilibria, (2) Salt Solubility*, Ph.D.Thesis, Institut for Kemiteknik/Danmarks Tekniske Hojskole. Lyngby/Denmark, 1993.
42. Person, Fredenslund, *Computer Controlled Dinamic VLE Cell.*, *J. Chem. Thermodynamics* , vol. 23, p. 851-858, 1991.
43. Malanowski, S., *Experimental Methods for Vapour Liquid Equilibria. Part I. Circulation Methods*, *Fluid Phase Equilibria*, 8, p.197-219, 1982.
44. Rogalski, M., Malanowski, S., *Ebuliometers Modified for the Accurate Determination of Vapour-Liquid Equilibrium*, *Fluid Phase Equilibria*, 5: p.97-112, 1980.
45. Malanowski, S., *Experimental Methods for Vapour-Liquid Equilibria. Part I. Circulation Methods*, *Fluid Phase Equilibria*, 8, p. 197,1982.
46. Bessa, E., Lippel Sant'anna Jr., G., Dezotti, M., *Appl. Catal. B: Environ.* 29, p. 125-134, 2001.
47. Daubert, T. E., Danner, R. P., *DIPPR Data Compilation*, Version 12.0, AIChE, New York, 1995.
48. Goslich, R., Dillert, R., Bahnemann, D., *Solar Water Treatment: Principles and Reactors*, *Wat. Sci. Tech*, n. 4, p. 137-148, 1997.

49. Ribordy, P., Pulgarin, C., Kiwi, J. and Péringer, P. *Eletrochemical versus Photochemical Pretreatment of Industrial Wastewaters*, Wat. Sci. Tech., 35, p. 293-302, 1997.
50. Lu, M. C., Chen, J. N., Chang, C. P., *Effect of Inorganic Ions on the Oxidation of Dichlorvos Insecticide with Fenton's Reagent*, Chemosphere, 35, 2285-2293, 1997.
51. Ormad, M. P., Ovelleiro, J. L., Kiwi, J., *Photocatalytic Degradation of Concentrated Solutions of 2,4 Dichlorophenol Using Low Energy Light Identification of Intermediates*, Appl. Catal. B: Environ., 32, p. 157-166, 2001.
52. Gmehling, J., Dortmund Data Bank. DDBST Software & Separation Technology, Oldenburg, Germany, 1995.
53. Ernst, R.C., Litkenhous, E.E., Spanyer, J.M., J. Phys. Chem., 36 842, 1932.
54. Larsen, B.L., *A Parameter Estimation Program for the Modified UNIFAC and UNIFAC Models*. IVC-SEP Program Package Manual 8605, Technical University of Denmark, DTU/IKT, Lyngby, 1986.
55. Abrams, D.S., Prausnitz, J.M., *Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*. AIChE J., 21, 116, 1975.



*“Faça as coisas o mais simples que  
puder, porém não as mais simples”*

Albert Einstein

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO  
HALLIBURTON SERVIÇOS LTDA.  
ESTUDO DE CIMENTAÇÃO E ESTIMULAÇÃO DE  
POÇOS DE PETRÓLEO

André Luís Novais Mota  
Estagiário

Prof. Osvaldo Chiavone Filho  
Orientador

Natal  
07/02/2003

## *Agradecimentos*

Aos professores

Afonso Avelino Dantas Neto  
Oswaldo Chiavone Filho

Aos funcionários da Halliburton

Laudemar Pessoa  
Vladimir Bezerra  
Yvis Henrique Oliveira

À Universidade Federal do Rio Grande do Norte

Ao Programa de Recursos Humanos da ANP – PRH-14

À Halliburton Serviços Ltda.

Agradecimento especial:

Aos meus familiares

À estudante de engenharia química Kalyanne Pereira Gomes

Ao Professor José Romualdo Dantas Vidal

À funcionária da Halliburton Hilma Bezerra Régis

## Sumário

Agradecimentos.....	2
<b>Resumo .....</b>	<b>5</b>
<b>1. Introdução.....</b>	<b>6</b>
<b>2. Histórico da Empresa.....</b>	<b>6</b>
<b>3. Fundamentação Teórica .....</b>	<b>7</b>
<b>3.1 O Cimento .....</b>	<b>7</b>
3.1.1 Composição do Cimento .....	7
3.1.2 Hidratação do Cimento .....	8
3.1.3 Classificação do Cimento .....	8
3.1.4 Aderência do Cimento.....	9
3.1.5 Características da Pasta de Cimento .....	9
3.1.6 Aditivos da Pasta de Cimento.....	13
3.1.7 Sistema de Pastas Especiais .....	15
3.1.8 Preparação, definições e especificações da pasta de cimento .....	16
<b>3.2 Cimentação.....</b>	<b>18</b>
3.2.1 Tipos de Cimentação .....	18
3.2.2 Técnicas Operacionais.....	19
3.2.3 Equipamentos e Acessórios de Cimentação .....	22
3.2.4 Seqüência Operacional da Cimentação Primária Utilizando duas pastas com diferentes densidades .....	26
<b>3.3 Estimulação de Poços .....</b>	<b>27</b>
3.3.1 Tratamento Químico .....	27
3.3.2 Fraturamento Hidráulico .....	28
3.3.3 Gravel Pack.....	29
<b>4. Atividades Realizadas .....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 Procedimentos e Métodos Laboratoriais para os Testes de Pasta .....</b>	<b>31</b>
4.1.1 Cálculo de pastas de cimento.....	31
4.1.2 Preparação de pastas de cimento .....	32
4.1.3 Homogeneização .....	33
4.1.4 Água livre .....	34
4.1.5 Filtrado .....	34
4.1.6 Reologia .....	36
4.1.7 Estabilidade.....	37
4.1.8 Resistência à compressão pelo método destrutivo.....	39
4.1.9 Tempo de Espessamento .....	40
<b>4.2 Procedimento e Métodos para os Teste de Gel para Fraturamento.....</b>	<b>40</b>
4.2.1 Preparação do gel e teste de quebra .....	41
<b>4.3 Análise granulométrica da areia .....</b>	<b>41</b>
4.3.1 Procedimento Geral.....	41
<b>4.4 Acompanhamento da Operação de Squeeze do Tipo Tampão Balanceado..</b>	<b>43</b>
4.4.1 Dados do Poço .....	43
<b>5. Conclusões .....</b>	<b>45</b>
<b>6. Referências Bibliográficas .....</b>	<b>45</b>

<b>7. Anexos.....</b>	<b>46</b>
<b>7.1 Figuras de Equipamentos Utilizados nos Testes com Pasta de Cimento.....</b>	<b>46</b>
<b>7.2 Figuras do Teste de Quebra de Géis .....</b>	<b>48</b>

## ***Resumo***

Realizado na companhia Halliburton Serviços Ltda., em Mossoró com duração de 360 horas (iniciado no dia 28 de outubro de 2002 e concluído no dia 6 de fevereiro de 2003), este estágio visou adquirir conhecimentos na área de cimentação e estimulação de poços de petróleo. Durante o estágio foram desenvolvidas atividades laboratoriais, as quais consistiram em formular pastas de cimento, além realizar análises reológicas, testes de perda de filtrado, água livre, consistometria, resistência compressiva e tempo de espessamento de acordo com o PROCELAB, guia de procedimentos de testes de cimentação de poços de petróleo. Além das atividades de laboratório, foram realizados acompanhamentos de operações de cimentação e compressão de cimento (*squeeze*) em campo. Houve também a oportunidade de participação em cursos de segurança, meio ambiente e gestão de qualidade.

O objetivo deste estágio foi desenvolver a capacitação profissional pessoal e adquirir experiência na área de petróleo, especificamente no campo da cimentação e estimulação de poços, através de estágio na empresa Halliburton, especializada neste ramo de atividade.

## 1. Introdução

---

Desde muito tempo antes de Cristo, os egípcios já utilizavam um composto de calcário calcinado e gesso, uma espécie de cimento, para unir as pedras de seus monumentos. Os romanos utilizavam uma mistura de cal com cinzas vulcânicas ou alguns tipos de argila para construções subaquáticas, dando origem assim ao *cimento pozolânico*, por ter sido encontrado inicialmente próximo à Vila de Pozzuoli.

Em 1796, o inglês James Parker patenteou um produto capaz de endurecer quando hidratado, semelhante às pozolanas e o batizou de *cimento romano*. Em 1822, Joseph Aspdin patenteou um método de fazer pedra artificial denominado *cimento Portland*.

Finalmente, em 1884, o diretor da fábrica de cimentos Francis White, Isaac Charles Johnson, estabeleceu o princípio fundamental da produção do cimento Portland, sendo este considerado o inventor do atual cimento Portland.

O cimento Portland é um aglomerado hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland (um produto granulado, obtido por tratamento térmico e pela sintetização de calcário e argila) com adição de uma pequena quantidade de sulfato de cálcio (gesso) para regular o tempo inicial de hidratação dos componentes.

O cimento foi usado pela primeira vez em um poço de petróleo na Califórnia em 1883, mas só em 1902 o cimento Portland passou a ser usado em processo manual de mistura com água, para obtenção da “pasta” de cimento. Em 1910, Parkins patenteou o método de bombear a pasta de cimento para o poço, sendo deslocada por vapor, água ou fluido de perfuração.

Em 1922, a empresa Halliburton patenteou o *jet mixer*, um misturador com jatos, automatizando a mistura da pasta, fazendo com que a prática de cimentar os revestimentos fosse adotada pela maioria das companhias. Nesta época aguardava-se de 7 a 28 dias para o endurecimento do cimento. Com o desenvolvimento de cimentos especiais para a indústria de petróleo, com alta resistência inicial, e o advento de produtos químicos, ao passar dos anos, o tempo de pega foi gradativamente sendo reduzido e outras propriedades da pasta de cimento foram controladas, e hoje as atividades no poço podem ser retomadas em apenas 6 a 8 horas após a cimentação.

A pasta de cimento consiste de uma mistura de cimento, água doce e/ou do mar e aditivos, com a finalidade de obtenção de propriedades físicas e/ou químicas, destinada à operação de cimentação em poços petrolíferos;

O principal objetivo de uma cimentação é fornecer um bom isolamento hidráulico entre as zonas permeáveis, impedindo a movimentação de fluidos, líquidos ou gás, pelo espaço anular formado entre o revestimento e a parede do poço perfurado.

No presente relatório estão descritas todas as atividades desenvolvidas durante o estágio.

## 2. Histórico da Empresa

---

Durante quase um século, Halliburton criou uma imagem inquestionável no mundo da engenharia. De tecnologias de inovação em desenvolvimento e infra-estrutura monumental, construindo e projetando, à administração logística de operações militares, a Halliburton e suas companhias antecessoras sempre foram líderes nos serviços de energia e construção (E&C) industriais.

A Halliburton se expandiu por crescimento interno e aquisições desde sua fundação em 1919. Suas principais aquisições incluem a Brown & Root, uma companhia de engenharia e construção, em 1962, e *Dresser Industries*, provedor principal de serviços

integrados e administração de projetos para a indústria petroleira, em 1998. Também em 1998, a *Dresser* adquiriu a M.W. Kellogg, uma empresa líder em refinamento de petróleo e processamento petroquímico, tecnologia, engenharia e construção.

O grupo KBR e o E&C, atuam nos setores industriais de energia e petróleo, *midstream* e *downstream*, projetando e construindo plantas de gás natural, refinarias e processando plantas e instalações de produção de petróleo e oleodutos em terra e mar.

O grupo empresarial KBR inclui: Operações de Governo, Infra-estrutura, Operações *Onshore*, Operações *Offshore* e Operações de Manutenção.

A Halliburton Serviços Ltda. de Mossoró está localizada na rodovia BR-304, km 52, na zona rural da cidade de Mossoró no Rio Grande do Norte desde 1988, quando saiu de sua locação anterior em Pendências-RN, no final dos anos 70.

A Halliburton de Mossoró conta hoje com aproximadamente 120 funcionários divididos nos setores de Cimentação e Estimulação, Logging, Drilling, Testing & Tools, Mecânica e Administração.

### **3. Fundamentação Teórica**

---

#### **3.1 O Cimento**

##### **3.1.1 Composição do Cimento**

O cimento é constituído basicamente de sulfato de cálcio (gesso) e clínquer, derivado da combinação de quatro componentes principais, representados pelas letras C, A, F e S.

- C = óxido de cálcio, CaO
- A = óxido de alumínio, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- F = óxido de ferro, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>
- S = sílica, SiO<sub>2</sub>

Outros componentes podem ser encontrados no cimento, em baixos teores. Entre eles estão o óxido de magnésio (MgO) e os sulfatos alcalinos originados de compostos de enxofre presentes nas argilas e no combustível de aquecimento do forno rotativo, utilizado no processo de fabricação do cimento.

O clínquer é constituído principalmente de quatro fases identificadas por:

- C<sub>3</sub>S – principal responsável pelas propriedades hidráulicas e mecânicas do cimento, reage rapidamente com a água provocando uma liberação imediata de calor;
- C<sub>2</sub>S – reage lentamente com a água e desprende menor calor de hidratação que o C<sub>3</sub>S, contribuindo em longo prazo para a resistência final do cimento;
- C<sub>3</sub>A – principal responsável pela pega do cimento, reage rapidamente com a água, conferindo ao cimento, juntamente com o C<sub>3</sub>S, a resistência inicial;
- C<sub>4</sub>AF – Sua característica principal é a resistência à corrosão química do cimento; é o responsável pela cor cinzenta do cimento, devido à presença do ferro.

A cristalização dessas fases é função da composição e finura da mistura de calcário com argila, do tratamento térmico e das reações de fusão em fase sólida e líquida. A adição de gesso torna a pasta mais plástica e afeta a pega, retardando-a.



### 3.1.2 Hidratação do Cimento

A adição de água ao cimento produz uma pasta bombeável que tem a propriedade de conservar uma plasticidade durante certo tempo, após o qual sofre um aumento brusco na sua viscosidade. A perda de plasticidade é denominada “pega” do cimento e ocorre em paralelo com um lento processo de endurecimento, responsável pelas propriedades mecânicas das pastas. O fim da pega pode ser determinado quando a aplicação de pequenas cargas deixa de provocar deformações na pasta, que se torna um bloco rígido.

As reações de pega e endurecimento do cimento são bastante complexas, pelo fato do cimento ser uma mistura heterogênea de vários compostos que se hidratam mais ou menos independentemente. O comportamento dos diferentes compostos frente à hidratação é responsável pelas propriedades aglomerantes do cimento. Durante a reação de hidratação e pega do cimento, o sistema sofre uma redução de volume, devido à densidade do material hidratado ser maior do que a inicial dos reagentes, provocando liberação de calor.

#### *Retrogressão da Resistência Compressiva do Cimento*

Em condições normais, o cimento curado continua a hidratar-se e desenvolver resistência por um período superior a um ano. Esta resistência compressiva final permanece praticamente constante, considerando que não haja ataque de agentes externos ao cimento.

A retrogressão do cimento ocorre em temperaturas maiores que 230°F, na qual o cimento atinge sua máxima resistência compressiva em poucas semanas, ficando razoavelmente constante por um certo tempo, então sua resistência compressiva começa a decrescer. A retrogressão do cimento torna-se cada vez mais crescente quanto maior for a temperatura. Essa deterioração da pasta do cimento puro quando submetidos a altas temperaturas é causada por uma mudança estrutural do cimento hidratado e pela perda de água.

A retrogressão da resistência compressiva do cimento pode ser prevenida com adição de sílica fina. A sílica previne a formação do *alfa silicato dicálcio*, estrutura fraca e porosa formada quando a pasta de cimento é submetida a altas temperaturas. A maioria dos cimentos requer entre 30 e 40% de sílica para sua estabilização.

### 3.1.3 Classificação do Cimento

Diferentemente da construção civil, nos poços os cimentos estão expostos a grandes variações físicas e químicas, que levaram o American Petroleum Institute (API) estabelecer uma classificação dos cimentos, arranjada de acordo com a profundidade, pressões e temperaturas nas quais pode ser aplicados e expostos. Dentro de algumas classes, o cimento pode ser ordinário (O), ter moderada resistência ao sulfato (MSR) e alta resistência ao sulfato (HSR) e variados de acordo com o grau de resistência ao sulfato (determinado pelo conteúdo de C<sub>3</sub>A). Os cimentos são classificados como:

- *Classe A* – Usado da superfície até 6000 ft, quando propriedades especiais não são requeridas. Disponível somente no tipo ordinário.
- *Classe B* – Usado da superfície até 6000 ft, quando é necessário moderado à alta resistência aos sulfatos.
- *Classe C* – Usado da superfície até 6000 ft, quando as condições exigem uma pega rápida e grande resistência compressiva. É disponível em todos os níveis de resistência aos sulfatos.

- *Classe D, E e F* – São usados para grande profundidade, devido a apresentarem retardação do tempo de pega, 6000-1000 ft, 10000-14000 e 14000-16000 ft, respectivamente. Devido à melhoria da tecnologia de retardadores, estas classes são pouco utilizadas atualmente.
- *Classe G e H* – São as mais usadas na indústria do petróleo. Foram desenvolvidas em resposta ao incremento de tecnologia na aceleração e retardo da pasta por meios químicos. São usados sem aditivos químicos da superfície até 8000 ft, ou com aceleradores e retardadores para cobrir um intervalo de pressões e temperaturas.

### 3.1.4 Aderência do Cimento

#### *Tipos de aderência*

Os principais tipos de aderência são:

- *Aderência Mecânica*: definida como sendo a razão entre a força requerida para iniciar o deslocamento de um tubo cimentado e a área lateral de contato. Geralmente é expressa em psi e traduz o grau de adesão entre o cimento e o revestimento.
- *Aderência Hidráulica*: definida como a pressão de líquido que, aplicada na interface revestimento/cimento ou formação/cimento, provoca vazamento. É expressa em psi e corresponde à aderência que impede a migração de fluidos.

#### *Fatores que influenciam a aderência do cimento*

Os principais fatores relacionados às falhas de aderência nas interfaces entre revestimento, cimento e formação, são:

- *Rugosidade da parede externa do tubo*: A aderência mecânica e hidráulica é afetada em função do tipo de acabamento ou rugosidade da parede externa do revestimento. Quanto maior a rugosidade, maior a aderência.
- *Contração volumétrica do cimento*: Quando o cimento reage com a água, o sistema sofre uma redução de volume devido à densidade do material hidratado ser maior do que a inicial dos reagentes.
- *Filme de lama e canalizações na interface*: A correta remoção da lama de perfuração é apontada como o fator mais importante para se evitar o fluxo de fluidos entre os diferentes horizontes permeáveis. A existência de canalizações ou de um filme de fluido na interface revestimento/cimento favorece a migração de fluidos e geram redução ou mesmo perda de aderência.
- *Tipo de fluido no anular*: A aderência sofre alteração em função do tipo de fluido que molha a superfície do tubo. Se o fluido é a base de óleo, a redução na aderência é maior.
- *Expansão ou retração térmica*: Durante a reação de hidratação e pega do cimento há liberação de calor, provocando, a princípio, uma expansão do revestimento. Posteriormente, com a dissipação do calor, há uma contração e o aparecimento de espaços microanulares na interface.

### 3.1.5 Características da Pasta de Cimento

O comportamento de uma pasta de cimento depende de diversos fatores como características do cimento (distribuição granulométrica das partículas, distribuição das

fases aluminato e silicato, etc), temperatura, pressão, concentração dos aditivos, energia da mistura, ordem de mistura e razão água-cimento.

Para a maioria das operações de cimentação, a pasta deve apresentar baixa viscosidade, não gelificar quando estática, manter a viscosidade praticamente constante até a ocorrência da pega, ter baixa perda de filtrado sem separação de água livre ou decantação de sólidos. Devido à grande interação entre os vários aditivos incluídos na pasta e à variação da composição do cimento em função da batelada, os testes com as pastas são imprescindíveis para a previsão do desempenho da pasta a ser utilizada. Estes testes com pasta de cimento para uso em poços são padronizados pelas normas API. Dentre os testes, se destacam:

- Reologia;
- Perda de Filtrado;
- Água livre;
- Tempo de Espessamento (Bombeabilidade);
- Resistência Compressiva;
- Estabilidade.

Em campo, a forma mais usual de controle da qualidade da pasta é por meio do seu peso específico, da observação de água livre e do endurecimento da pasta em amostras coletadas na superfície.

### ***Reologia***

As propriedades reológicas estão relacionadas ao comportamento mecânico da pasta, o qual determina o regime de escoamento da pasta e as pressões geradas nas operações de cimentação e em sua correção. O entendimento e controle destas propriedades nas operações com cimento possibilitam melhorar a eficiência de deslocamento da pasta de cimento fluida no espaço anular sob determinado regime de fluxo e a real pressão exercida sobre as paredes do poço.

De modo geral, a viscosidade da pasta deve ser baixa para facilitar sua penetração nos anulares ou canais, oferecer boas condições de bombeabilidade e aderir fortemente à formação, ao cimento primário e revestimento. A viscosidade é função da razão água-cimento, da granulometria e área superficial do cimento e dos aditivos.

O equipamento padrão utilizado para as análises reológicas da pasta de cimento é o viscosímetro rotativo de cilindros coaxiais. É um instrumento de leitura direta, movido por um motor com ou sem uma engrenagem de redução de velocidade. O cilindro externo ou rotor é impulsionado a uma velocidade rotacional constante (de 300 e 600 rpm que correspondem à velocidade de cisalhamento de 511 e 1022 s<sup>-1</sup>, respectivamente). A rotação do rotor na pasta de cimento produz um torque no cilindro interno (bob). Uma mola restringe o movimento do bob e um ponteiro conectado à mola de torção indica o deslocamento angular do bob.

As propriedades reológicas são determinadas de acordo com o modelo adotado.

#### **Modelo de Bingham**

O modelo assume uma relação linear entre a tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) e a taxa de deformação ( $\dot{\gamma}$ ), e é caracterizada por dois parâmetros: limite de escoamento (LE) e viscosidade plástica (VP). Esta relação é dada por:

$$\tau = VP \cdot \dot{\gamma} + LE$$

onde o coeficiente linear da reta é o limite de escoamento (tensão mínima a ser aplicada para que um fluido entre em movimento), e o coeficiente angular corresponde à viscosidade plástica (velocidade de deformação de um corpo).

A tensão de cisalhamento corresponde à tensão gerada pela resistência ao escoamento de um fluido relativo a um dado gradiente de velocidade. A taxa de deformação expressa a variação de velocidade da pasta no espaço compreendido entre o rotor e o bob do viscosímetro.

#### Modelo de Potência

O modelo assume uma relação linear entre o logaritmo da tensão de cisalhamento e o logaritmo da taxa de deformação, e é caracterizado por dois parâmetros: índice de consistência (k) e índice de comportamento (n),

$$\tau = k \cdot \dot{\gamma}^n \quad \therefore \quad \text{Log}(\tau) = \text{Log} k + n \cdot \text{Log}(\dot{\gamma})$$

O índice de consistência representa a resistência que o fluido oferece ao escoamento como consequência primeira do atrito com a parede, a qual a massa fluida é submetida, enquanto que o índice de comportamento expressa o afastamento do fluido em relação a um fluido newtoniano (n=1). Os fluidos em que  $n < 1$  são ditos pseudoplásticos, enquanto que os que apresentam  $n > 1$  são chamados dilatantes.

As propriedades reológicas também determinam o gel inicial e o gel final da pasta, que consistem em um indicativo, relativo e instantâneo, da dificuldade que um fluido apresenta para reiniciar o movimento após parada por 10 segundos e 10 minutos, respectivamente.

#### ***Perda de Filtrado***

O teste de filtrado visa medir a taxa de desidratação da pasta, ou seja, a quantidade de água que a pasta perde para a formação. A redução do filtrado de uma pasta através da adição de redutores de filtração previne sua desidratação prematura, protege formações sensíveis a dano e gera um reboco de menor espessura e baixíssima permeabilidade. O volume de filtrado acumulado é usado como padrão em  $\text{cm}^3$  acumulado em 30 minutos, e calculado quando o volume é extrapolado pela equação,

$$F = \frac{2 \cdot F_t \cdot 5,477}{\sqrt{t}},$$

onde  $F_t$  é o volume de filtrado obtido em mL coletado até o tempo t (min).

#### ***Água Livre***

Quando os sólidos de uma pasta não estão completamente dispersos na suspensão, pode ocorrer migração ascendente da água, que se acumula em bolsões nas partes mais elevadas da coluna de cimento, criando canais e alterando a pasta ao longo da coluna. O teor de água livre é medido em uma proveta graduada de 250 mL colocada sobre uma estrutura com uma inclinação de  $70^\circ$ , após 2 horas de repouso da pasta no mesmo. O volume de água livre não deve ser maior do que 3 mL.

#### ***Teste de Espessamento***

O teste de espessamento ou teste de consistometria consiste em determinar o tempo em que uma pasta permanece bombeável, sob as condições de temperatura e de pressão

do poço. Para realização dos testes, é utilizado um consistômetro pressurizado, que simula as condições de pressão e temperatura do poço.

### ***Resistência Compressiva***

Tem valor inversamente proporcional à razão água-cimento e não necessariamente à densidade. Uma boa resistência à compressão deve garantir o selamento de canhoneados. Os ensaios podem ser destrutivos ou não destrutivos. As amostras de pasta preparadas são colocadas em um molde cúbico de duas polegadas de arestas e curadas por um longo período de tempo à temperatura e pressão especificadas. Após a cura, são levadas às prensas hidráulicas e submetidas a uma pressão uniaxial até a ruptura. São utilizados também, Analisadores Ultrassônicos de Cimento (UCA) para estimar a resistência à compressão com o tempo de cura, através da medida do tempo de trânsito do som nas amostras, sendo este um método não-destrutivo.

### ***Condições de Teste Laboratoriais***

Para realização de testes com pasta de cimento deve-se estabelecer e determinar as condições nas quais serão realizados. Para isso, é necessário saber de alguns conceitos como:

- *Temperatura Ambiente* ( $T_{amb}$ ): temperatura assumida na superfície e utilizada para calcular o Gradiente Geotérmico Estimado. Normalmente é considerada como 80°F (27°C);
- *Temperatura Estática de Fundo de Poço* (BHST): temperatura máxima registrada no fundo do poço após um período de tempo em condição estática, antes do início da circulação, normalmente por até 24 horas ou maior período;
- *Temperatura de Circulação de Fundo de Poço* (BHCT): temperatura mínima registrada no fundo do poço após um período de circulação suficiente para se conseguir uma temperatura estabilizada ou próxima a estabilização.
- *Temperatura de Circulação para Compressão de Cimento* (BHSqT): temperatura registrada ao final da circulação de um volume equivalente ao interior da coluna de trabalho;
- *Tempo de Deslocamento da Pasta no Interior da Tubulação* ( $t_{disp}$ ): período de tempo que o primeiro barril de pasta leva para ser deslocado desde a superfície até a profundidade desejada;
- *Tempo de Deslocamento da Pasta no Anular* ( $t_a$ ): período de tempo que o primeiro barril de pasta leva para ser deslocado no anular do poço desde a profundidade desejada até o topo da coluna de cimento;
- *Taxa de Aquecimento da Pasta de Cimento* ( $T_a$ ): taxa de incremento da temperatura da pasta durante seu deslocamento desde a superfície até a profundidade desejada;
- *Taxa de Pressurização* ( $T_p$ ): taxa de incremento da pressão durante seu deslocamento desde a superfície até a profundidade desejada;
- *Gradiente Geotérmico* (GG): é a razão que a temperatura de um poço incrementa com a sua profundidade.

O gradiente geotérmico (GG) é dado em °F/100ft, e é determinado pela seguinte equação utilizando a  $T_{amb}$ , definida como 80 °F, e a BHST:

$$GG = \left[ \frac{(BHST - 80)}{H_{vert} \cdot 3,281 \cdot 0,01} \right]$$

Onde,

$H_{vert}$  = Profundidade do poço (m).

A Temperatura Estática de Fundo de Poço (BHST) pode ser obtida pelo conhecimento do gradiente geotérmico médio do campo, por informações de registradores de temperatura descidos no poço, por informações de medidas de temperatura enquanto perfurando e/ou pelo conhecimento de mapas de gradiente térmico.

A temperatura de circulação (BHCT) pode ser obtida através de simulações computacionais, considerando variáveis que influenciam a temperatura real durante a circulação no poço, as quais são: o tempo de circulação, a vazão de circulação, a temperatura do fluido na entrada das linhas de superfície, as temperaturas geotérmicas, a geometria do poço, as dimensões da tubulação, as dimensões do poço, os dados direcionais, a altura de lâmina d'água e velocidade de corrente marinha e a reologia de fluidos e propriedades térmicas.

### 3.1.6 Aditivos da Pasta de Cimento

Uma boa pasta de cimento para a maioria das operações de cimentação, deve apresentar baixa viscosidade, não gelificar quando estática, manter sua consistência o quanto mais constante possível até a ocorrência da pega, ter baixa perda de filtrado, sem o efeito de separação de água livre ou decantação de sólidos. Para isso, são realizados testes laboratoriais para o desenvolvimento de pastas que se adequem a variadas situações, utilizando-se uma grande variedade de aditivos. Esses aditivos são classificados em:

- Controladores de filtrado;
- Aceleradores;
- Retardadores;
- Dispersantes;
- “Estendedores”;
- Adensantes;
- Especiais.

#### *Controladores de filtrado*

Os controladores de filtrados reduzem a desidratação prematura da pasta, diminuindo a permeabilidade do reboco de cimento criado e/ou aumentam a viscosidade do filtrado. Esses controladores dividem-se em duas classes: materiais finamente divididos e polímeros solúveis em água.

Os polímeros derivados de celulose foram os primeiros a serem usados como controladores de filtrado, e continuam sendo os mais usados. Têm como desvantagens se limitarem a 200 °F. São eficientes retardadores abaixo de 150 °F.

Em pastas saturadas com sal, são usados polímeros sintéticos aniônicos e para altas temperaturas, polímeros catiônicos.

Dos materiais granulares, são utilizados a bentonita e o látex como controladores de filtrado. O látex é uma emulsão polimérica constituído de suspensões leitosas de

partículas esféricas de polímeros muito pequenas, estabilizadas por surfactantes, com conteúdo sólido de até 50%.

O uso dos controladores de filtrado permite adequar as características da pasta às necessidades do trabalho a ser realizado. O controle de filtrado foi o fato que permitiu a evolução técnica da compressão de cimento convencional (alta perda de filtrado, altas pressões e grande volume de pasta) para a técnica da compressão à baixa pressão (baixa perda de filtrado, baixa pressão, pequeno volume de pasta, além da circulação do excesso de pasta).

A perda de filtrado API para uma pasta de cimento sem aditivos geralmente supera 1500mL/30min. Para operações de tamponamento de canhoneados, o filtrado deve ser de 70 a 120mL/30min., e para preenchimento de canais finos, não deve ultrapassar 50 mL/30min.

### ***Dispersantes ou Redutores de Fricção***

Esses aditivos reduzem a viscosidade aparente, o limite de escoamento e a força gel das pastas, melhorando suas propriedades de fluxo. Facilitam a mistura da pasta, reduzem a fricção e permitem a confecção de pastas de elevada densidade. Os mais comuns são os sulfonatos. Alguns controladores de filtrado possuem propriedades dispersantes incorporados. A adição de dispersantes pode produzir um efeito secundário indesejável: aumento da água livre e da decantação dos sólidos, tornando a pasta menos estável.

### ***“Estendedores” e Adensantes.***

Os “estendedores” são usados para reduzir a densidade ou aumentar o rendimento da pasta. São divididos basicamente em três categorias: estendedores de água (permitem adição de excesso de água), materiais de baixa densidade e gases.

As argilas e vários agentes viscosificantes permitem a adição de água, mantendo a homogeneidade da pasta evitando a separação de água, tendo como mecanismo de ação a absorção de água. A bentonita é a argila mais utilizada como estendendor para água doce, e a atapulgita para água salgada.

Os adensantes possuem o efeito contrário aos “estendedores”, aumentando a densidade da pasta.

### ***Aceleradores de Pega***

Os aceleradores de pega aumentam a taxa de hidratação do cimento, através do aumento do caráter iônico da fase aquosa, fazendo com que os principais componentes do cimento seco ( $C_3S$ ,  $C_2S$  e  $C_3A$ ) se hidratem e liberem o  $Ca(OH)_2$  mais rapidamente, resultando, assim, numa rápida formação do CSH, que é responsável pela pega do cimento. Os mais utilizados são o cloreto de sódio e o cloreto de cálcio. Este último apresenta efeitos colaterais como o aumento do calor de hidratação, aumento da viscosidade, desenvolvimento mais rápido de resistência à compressão, aumento do encolhimento da pasta e aumento da permeabilidade final do cimento com redução da resistência do cimento endurecido a sulfatos. O NaCl a 2% funciona como acelerador, contudo, em concentrações maiores do que 6% apresenta o comportamento contrário, retardando a pasta.

### ***Retardadores de Pega***

São usados como retardadores de pega, celuloses, lignosulfatos e derivados de açúcar. Estes aditivos inibem a precipitação do hidróxido de cálcio formando um

complexo químico com componentes do cimento não hidratado ou formando uma camada protetora para os grãos não hidratados, prevenindo o contato com a água.

Além destes aditivos, são adicionados à pasta de cimento um anti-espumante, que como o próprio nome sugere, é usado para reduzir a espuma formada quando a pasta é misturada sem alterar as suas propriedades.

O tempo de espessamento (tempo de bombeio da pasta) é bastante afetado pelas condições de temperatura e pressão do poço, assim como pelos aditivos aceleradores e retardadores. As concentrações dos aditivos são definidas pela correta estimativa da temperatura e pelo estabelecimento do tempo de bombeabilidade da pasta necessário em cada operação.

### **3.1.7 Sistema de Pastas Especiais**

#### ***Água de Mistura Salgada***

A água do mar é a ideal para operações com cimento em poços marítimos. A água do mar apresenta os seguintes efeitos na pasta de cimento em relação à água doce, devido à presença de sais como NaCl e KCl:

- Reduz o tempo de espessamento;
- Aumenta a perda de filtrado;
- Desenvolve a resistência à compressão em temperaturas baixas de forma mais rápida;
- Ocasiona um leve efeito dispersante;
- Aumenta a resistência de aderência-cisalhamento;
- Aumenta a tendência à formação de espuma durante a mistura.

#### ***Cimento de Granulometria Fina***

Os cimento de granulometria fina são cimentos com diâmetro médio de partículas de 10 micra, sendo 10 vezes inferior ao cimento Portland API, podendo penetrar em aberturas superiores a 0,05 mm.

Esse tipo de cimento é aplicado para o reparo de pequenos furos e fissuras, principalmente onde não se obtém injetividade de líquido contínua, para o preenchimento de pequenos canais ou fissuras deixados por um *squeeze* anterior com pasta convencional e para *squeeze* através de gravel pack.

#### ***Cimentos Ultraleves***

Os cimentos ultraleves consistem de microesferas desenvolvidas para a cimentação de condutores e revestimentos de superfície onde alargamentos e baixas pressões de fraturamento são comuns.

As microesferas podem ser de vidro ou de cerâmica, estas últimas sendo mais utilizadas devido ao alto custo das microesferas de vidro. As microesferas de vidro possuem uma faixa granulométrica ente 20 a 200  $\mu\text{m}$  com espessura de parede de 0,5 a 2,0  $\mu\text{m}$ , sendo classificadas em graus de acordo com sua resistência à pressão hidrostática e podendo resistir de 5000 psi a até 10000 psi, com paredes mais espessas.

As microesferas de cerâmica são obtida de *fly ashes*, sua casca é composta por aluminossilicato e seu interior é preenchido por  $\text{CO}_2$  ou  $\text{N}_2$ , possuindo um limite de pressão de 4500 psi. As microesferas devem ser pré-misturadas no cimento.



### ***Pastas Tixotrópicas***

A tixotropia consiste em um sistema que se comporta como fluido sob cisalhamento e como gel auto-sustentado quando estático.

As pasta tixotrópicas são pastas fluidas durante a mistura e deslocamento, que adquirem uma estrutura gelificada rígida ao cessar o deslocamento e/ou mistura, mas que voltam a ser fluidas quando submetida à agitação.

O grau de tixotropia é dado pela diferença entre a força gel e o limite de escoamento. Após cada ciclo de movimento e parada, tanto a força gel como o limite de escoamento tendem a aumentar. Por isso, durante o bombeio de pasta tixotrópicas, recomenda-se evitar paradas demoradas ou repetidas.

As pastas tixotrópicas podem ser obtidas com bentonita, sulfato de cálcio semi-hidratado, misturas de sulfato de alumínio e sulfato de ferro.

### ***Sistemas de Pasta com Látex***

Látex são emulsões poliméricas, que consistem de suspensões leitosas, com partículas sólidas muito pequenas (o teor de sólidos é aproximadamente 50%) estabilizado por surfactantes.

A pasta com látex, ainda líquida, apresenta melhores propriedades reológicas devido à lubricidade e controle de filtrado promovidos pelo mesmo. O látex apresenta as seguintes vantagens após a cura:

- Melhor aderência com a formação;
- Melhor durabilidade do cimento;
- Menor solubilidade a ácidos;
- Bloqueio à migração de gás.

#### **3.1.8 Preparação, definições e especificações da pasta de cimento**

Na preparação da pasta, a água de mistura utilizada no campo deve ser a mesma que foi encaminhada para elaboração dos testes da pasta, sendo esta prática mais comum para as operações marítimas.

Os aditivos devem ser adicionados na seguinte seqüência:

- anti-espumante;
- controlador de filtrado;
- dispersante;
- retardador ou acelerador.

Deve ser promovida a homogeneização da água de mistura, a cada adição de aditivos por pelo menos 15 segundos.

O procedimento de preparação da pasta de cimento é descrito no tópico “Atividades desenvolvidas”.

#### ***Definições***

- *Concentrações de aditivos químicos* – É a concentração de aditivos expressa em percentagem de peso em relação ao cimento (aditivos sólidos) ou em galões de aditivos por pé cúbico de cimento (aditivos líquidos). A concentração do sal NaCl, em particular, é expressa em peso do sal por peso de água doce;
- *Volume Específico ou Absoluto* – é a relação entre o volume do material e a sua respectiva massa, sendo expresso em galões por libra. É o inverso da massa específica;

- *Pé Cúbico de Cimento* – É o volume aparente de um saco de cimento de 94 lb;
- *Rendimento da Pasta de Cimento* – É o volume de pasta produzido por cada pé cúbico de cimento, expresso em pés cúbicos de pasta por pé cúbico de cimento;
- *Peso Específico da Pasta* – É a relação do peso da pasta e seu respectivo volume, expresso em libras por galão;
- *Fator Água-Cimento* – É a relação, em peso, entre água doce e/ou do mar e o cimento. É expresso em percentual;
- *Fator Água de Mistura* – É o volume total de água doce e/ou do mar e os demais aditivos nela dissolvidos e/ou disperso por cada pé cúbico de cimento, expresso em galões por pé cúbico de cimento;
- *Água-base* – é a água doce e/ou do mar isenta de quaisquer aditivos;
- *Mistura seca* – é a mistura homogênea de cimento com quaisquer componentes sólidos;
- *Água de mistura* – é o fluido composto pela água base e aditivos sólidos e/ou líquidos nela dissolvidos.

### ***Cálculo do Volume de Pasta para Operações de Compressão de Cimento (Squeeze)***

O volume de pasta, para operações de *squeeze*, deve ser o menor possível a fim de facilitar a transmissão de pressão durante a injeção e minimizar o tempo de remoção do excesso de pasta.

$$\text{Volume de cimento} = V_c \text{ (ft}^3\text{)} = V_p/R$$

$$\text{Massa de cimento} = M_c \text{ (lb)} = V_c \cdot 94$$

$$\text{Volume de água doce} = V_{ad} \text{ (gal)} = V_c \cdot C$$

$$\text{Massa de água doce} = M_{ad} \text{ (lb)} = V_{ad}/B$$

$$\text{Volume de aditivo líquido} = V_{al} \text{ (gal)} = V_c \cdot I$$

$$\text{Peso de aditivo sólido misturado cimento} = P_{asc} \text{ (lb)} = V_c \cdot M$$

$$\text{Peso de aditivo sólido misturado água} = P_{asa} \text{ (lb)} = V_c \cdot Q$$

$$\text{Volume de água de mistura} = V_{AM} \text{ (gal)} = V_c \cdot F_{AM}$$

Onde,

R = rendimento da pasta (ft<sup>3</sup> de pasta/ft<sup>3</sup> de cimento)

C = volume de água doce (gal/ft<sup>3</sup>)

B = volume absoluto de água doce (gal/lb)

I = volume de aditivo líquido (gal/ft<sup>3</sup>)

M = massa de aditivo sólido misturado no cimento (lb/ft<sup>3</sup>)

Q = massa de aditivo sólido misturado na água (lb/ft<sup>3</sup>)

F<sub>AM</sub> = fator água de mistura (gal/ft<sup>3</sup> de cimento)

1 saco de cimento (sk) = 94 lb

Esses cálculos são feitos utilizando os dados obtidos do cálculo da pasta de cimento (mostrado na seção 4.1.1).

## 3.2 Cimentação

### 3.2.1 Tipos de Cimentação

#### *Cimentação Primária*

É chamada de cimentação primária, a cimentação principal de cada coluna de revestimento, após sua descida ao poço, que consiste em colocar uma pasta de cimento em uma determinada posição no espaço anular entre a parede do poço e a coluna de revestimento, de modo a se obter fixação e vedação eficiente e permanente deste anular.

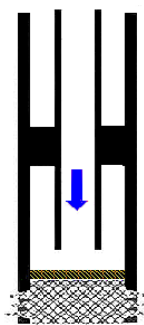
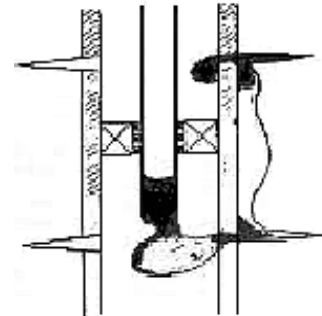
#### *Cimentação Secundária*

A cimentação secundária consiste nas demais operações de cimento realizadas no poço, após a cimentação primária, tendo como objetivo corrigi-la, são elas:



*Tampões de cimento* - Consistem no bombeamento de um determinado volume de pasta para o poço, com o objetivo de tamponar um trecho do poço. São usados nos casos de perda de circulação, abandono definitivo ou temporário do poço, como base para desvios, compressão de cimento, impedir o fluxo de fluidos através de canhoneados entre a formação e o interior do revestimento.

*Recimentação* - É a correção da cimentação primária, quando o cimento não alcança a altura desejada no anular ou ocorre canalização severa. O revestimento é canhoneado em dois pontos. A recimentação só é feita quando se consegue circulação pelo anular, através destes canhoneados. Para possibilitar a circulação com retorno, a pasta é bombeada através de coluna para permitir a pressurização necessária para a movimentação da pasta pelo anular.



*Compressão de Cimento ou Squeeze* – Consiste na injeção forçada de um pequeno volume de cimento sob pressão, visando corrigir localmente a cimentação primária, sanar vazamentos no revestimento ou impedir a produção de zonas que passaram a produzir quantidade excessiva de água ou gás. Exceto em vazamentos, o revestimento é canhoneado antes da compressão propriamente dita.

A correção de cimentações primárias deficientes implica em elevados custos, principalmente no caso de poços marítimos, onde o custo diário de uma sonda é bastante alto, portanto, a decisão quanto à necessidade ou não da correção de cimentação primária é uma tarefa de grande importância.

O prosseguimento das operações, sem o devido isolamento hidráulico entre as formações permeáveis, pode resultar em produção de fluido indesejáveis, erro nos testes

de avaliação das formações, prejuízo no controle dos reservatórios ou operações de estimulação mal sucedidas, com a possibilidade de perda do poço.

### 3.2.2 Técnicas Operacionais

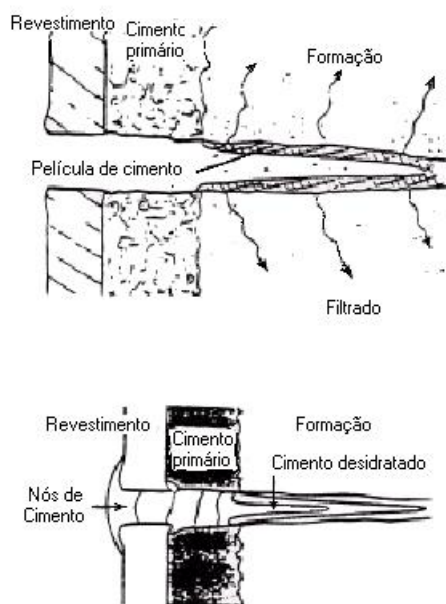
As operações de cimentação são classificadas quanto ao nível de pressão, podendo ser operações à baixa pressão (sem fratura de qualquer zona) ou operações à alta pressão (há fratura de alguma formação).

A colocação da pasta de cimento no local de interesse, pode ser:

- tampão balanceado (baixa ou alta pressão);
- injeção direta (baixa ou alta pressão);
- recimentação (baixa pressão);
- caçamba (baixa pressão).

#### ***Compressão de Cimento (Squeeze) à Baixa Pressão***

A pasta de cimento é uma suspensão de partículas sólidas de cimento dispersas em água. Na técnica à baixa pressão, a pasta perde parte da água de mistura para o meio poroso, devido a um diferencial de pressão poço-formação, e um reboco de cimento parcialmente desidratado é formado. Ao término deste processo de filtração, todo o canhoneado está preenchido por reboco de cimento, e por este reboco ter uma permeabilidade bastante baixa, a pressão na superfície se estabiliza.



**Figura 1:** Processo de filtração

Nos trabalhos à baixa pressão, é essencial que os canhoneados, canalizações e cavidades a serem preenchidas com cimento estejam desobstruídos de lama e/ou sólidos e que contenham um fluido penetrante a ser deslocado pela pasta de cimento para a formação permo-porosa, seja fluido de completação isento de sólidos ou fluido produzido de algum intervalo permo-poroso.

A pasta ideal para uma operação de *squeeze* à baixa pressão deve apresentar uma taxa de desidratação controlada, de forma a permitir a deposição uniforme do reboco sobre toda a superfície permeável, preencher os vazios e as canalizações por detrás do revestimento, preencher os túneis de canhoneio e deixar pequenos nódulos dentro do revestimento.

### ***Compressão de Cimento (Squeeze) à Alta Pressão***

Em alguns casos, como formações de baixa permeabilidade, o squeeze à baixa pressão pode não ser possível, de forma a permitir que a pasta ocupe os espaços desejados. Neste caso, tem-se a necessidade de criar uma fratura, a fim de permitir a comunicação entre poço e esses espaços a serem preenchidos com cimento, operando a uma pressão abaixo da pressão de quebra da formação, pois, pode comprometer o sucesso da operação, devido a uma série de riscos, como a possibilidade da criação de grandes fraturas que podem propiciar a comunicação indesejada de zonas que se pretendia isolar.

A pressão de propagação de uma fratura em uma formação aproximada é dada pela equação:

$$PP = \frac{\nu}{1-\nu}(\sigma_v - P_e) + P_e$$

Onde:

- PP = pressão de propagação;
- $\nu$  = coeficiente de Poisson;
- $\sigma_v$  = pressão de sobrecarga, calculada multiplicando-se o gradiente de 1 psi/ft pela profundidade vertical de análise;
- $P_e$  = pressão estática da formação.

### ***Tampão Balanceado***

Esta técnica é normalmente empregada em operações à baixa pressão, sendo que os volumes da pasta de cimento, do colchão espaçador à frente e atrás da pasta e do deslocamento da pasta são calculados de forma a se obter um tampão balanceado hidrostaticamente. Normalmente é utilizado um volume de 1 barril de água atrás da pasta, e à frente, o volume correspondente para a mesma altura de coluna de água.

Nesta operação, pode-se utilizar ou não o obturador (*packer*). O uso de *packer* somente é necessário quando existe canhoneados abertos acima do ponto de injeção da pasta, ou quando existir dúvidas quanto à capacidade do revestimento em suportar as pressões de operação. Neste caso, a quantidade de tubos abaixo do *packer* (denominada cauda) deve ser dimensionada de forma conveniente, em função do volume de pasta a ser usado, de forma que o tampão de cimento deslocado fique abaixo do *packer*.

Após o balanceamento do tampão, os tubos imersos na pasta são retirados e se procede a uma circulação reversa, com volume correspondente a 1,5 vezes o volume da coluna de trabalho, para limpeza de eventuais resíduos de cimento na coluna. A partir daí a pasta é comprimida, geralmente segundo a técnica de hesitação.

*Hesitação* é uma técnica de compressão geralmente utilizada em operações à baixa pressão, na qual a pasta é comprimida em intervalos regulares para diversos níveis de pressão. Após a pressurização inicial, sempre inferior à pressão de quebra, aguarda-se a queda da pressão examinando-se a curva de pressão registrada na superfície. O aumento do raio de curvatura da queda de pressão indica a formação de reboco, ao passo que uma curvatura de raio constante nos diversos ciclos indica a injeção de pasta em alguma cavidade por detrás do revestimento ou a existência de furos ou vazamentos no interior do poço. Após a conclusão da compressão, a pressão da tubulação é liberada e então, determinado o volume de pasta injetado.

Nas operações de tampão balanceado realizadas sem *packer*, a pasta é deslocada até o ponto desejado, a tubulação de produção é suspensa acima do tampão de cimento e

após circulação reversa para limpeza da coluna, o BOP (válvula de segurança para evitar o *blown out*) é fechado, e então, é aplicada a pressão de injeção. Portanto, em tais operações deve-se considerar também como limite, além da pressão de quebra da formação, a resistência à pressão interna do revestimento.

Cálculo do Volume de deslocamento para o Tampão Balanceado:

Conhecendo-se:

- $C_r$  = capacidade do revestimento
- $C_t$  = Capacidade da coluna de trabalho
- $C_a$  = capacidade do anular
- $C_{a+t}$  = capacidade do anular junto com o da coluna de trabalho;
- $V_p$  = volume de pasta em bbl;
- $I_c$  = comprimento do intervalo canhoneado;
- $H$  = extremidade da coluna, que deve estar 3 metros abaixo da base dos canhoneados.

A altura do tampão de cimento com a coluna imersa, que naturalmente deve ser inferior ao comprimento da cauda ( $L_{cauda}$ ), é calculada por:

$$H_c \text{ (m)} = V_p \text{ (bbl)} / C_{a+t} \text{ (bpm)}$$

A altura do tampão de cimento sem a coluna:

$$H_s \text{ (m)} = V_p \text{ (bbl)} / C_r \text{ (bpm)}$$

O volume de água atrás ( $V_{at}$ ), normalmente utilizado 1 barril mas podendo ser aumentado, deve gerar uma altura de coluna de água de:

$$H_{at} = V_{at} \text{ (bbl)} / C_t \text{ (bpm)}$$

O volume de água à frente ( $V_{af}$ ), para uma mesma altura de coluna de água é dada por:

$$V_{af} \text{ (bbl)} = H_{at} \text{ (m)} \cdot C_a \text{ (bpm)}$$

Calculando-se o volume de deslocamento ( $V_d$ ) para balancear o tampão tem-se:

$$V_d \text{ (bbl)} = C_t \text{ (bpm)} \cdot [H \text{ (m)} - H_{at} \text{ (m)} - H_c \text{ (m)}]$$

O número de tubos a retirar deve ser tal que deixe a extremidade da coluna fora do tampão de cimento. O volume de circulação reversa é igual a 1,5 vezes o volume de deslocamento.

### ***Injeção Direta***

Esta técnica é empregada quando se utilizam grandes volumes de pasta, tanto em operações à baixa pressão (quando há boa injetividade) como em operações à alta pressão. A pasta de cimento é bombeada, continuamente, até a pressão final desejada, que pode ser maior ou menor que a pressão de quebra da formação. Após o final do bombeio, a pressão é monitorada, e caso não fique estabilizada, se reinicia a operação com a injeção de mais pasta até se obter a completa vedação dos furos e a estabilização da pressão. A coluna de operação para os squeeze pode ser livre, com *packer* ou com retentor de cimento.

## ***Recimentação***

A recimentação consiste na correção da cimentação primária. Essa técnica é utilizada após ter sido feita uma avaliação de cimentação por perfilagem, que indicará revestimento livre (falhas na cimentação), onde o isolamento hidráulico está sendo exigido, devendo ser executada o mais breve possível, logo após o término da cimentação primária, onde tenha se verificados indícios de falhas, pois o fluido de perfuração em repouso no anular pode ocasionar decantação dos sólidos, inviabilizando a circulação da pasta de cimento. A ausência de cimento em determinados trechos pode ser decorrência de entupimentos do anular, por carreamento de detritos durante a cimentação primária, gerando incremento da pressão de circulação e o fraturamento de alguma formação, ou também pode ser decorrência de sobredeslocamento da pasta. A recimentação consiste basicamente na circulação de colchões lavadores, colchões espaçadores e pasta de cimento entre os pontos previamente perfurados, de forma similar a uma cimentação primária.

### **3.2.3 Equipamentos e Acessórios de Cimentação**

#### ***Silos de Cimento***

O cimento é armazenado em silos na base da companhia de cimentação, em operações de terra. Para operações *offshore*, o cimento é armazenado em silos, disponíveis na própria plataforma.



**Figura 2:** Silo de cimento

#### ***Unidades de cimentação***

- *Caminhão de cimentação* – consistem de dois motores, dois tanques de 10 bbl cada, duas bombas triplex, bombas centrífugas auxiliares, dois conversores que convertem o movimento rotativo dos motores no movimento alternativo das bombas, e um sistema de mistura de pasta (RCM), onde a água de mistura (água e aditivos) é bombeada por pequenos orifícios, fluindo sob um funil por onde chega o cimento. A pasta produzida é deslocada para um tanque (ou cuba) para homogeneização.



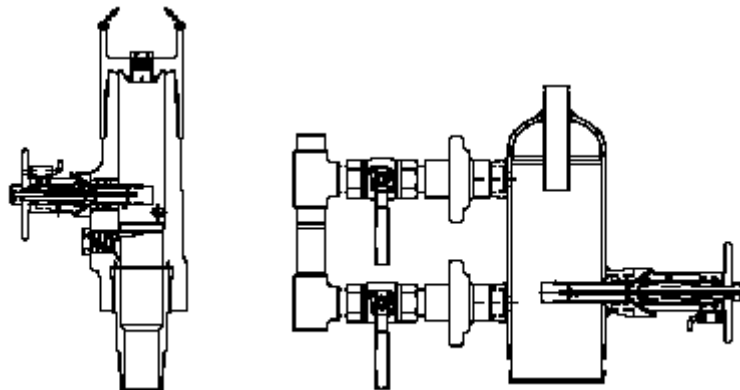
**Figura 3:** Unidade de cimentação

### ***Linhas de cimentação***

As linhas de cimentação são tubulações que fazem a ligação da unidade de cimentação até o poço, formada por uma série de tubos curtos interligados por meio de conexões móveis (*chicksan*) dotadas de rolamento, adequando a linha de cimentação no topo do revestimento. Hoje, faz-se o uso de mangueiras especiais flexíveis, mais práticas ao trabalho.

### ***Cabeça de Cimentação***

Conectada ao topo da coluna de revestimento, a cabeça de cimentação tem a função de receber a linha de cimentação, podendo abrigar em seu interior os tampões de borracha que separam a pasta do fluido de perfuração.



**Figura 4:** Exemplos de cabeça de cimentação

### ***Sapata***

A sapata é um acessório colocado na extremidade da coluna com o objetivo de servir de guia para o revestimento e introdução da pasta de cimento no poço. A sapata possui em seu interior um mecanismo de vedação que evita que a pasta, por ser mais pesada do que o fluido de perfuração, retorne ao interior do revestimento após o deslocamento.



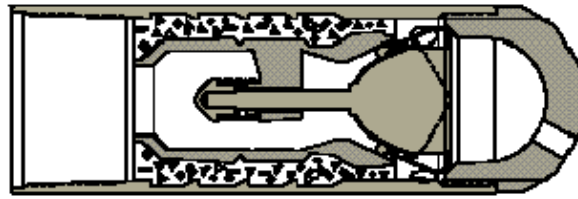


Figura 5: Esquema da sapata flutuante

### **Colar**

Com a função de reter os tampões de cimentação, o colar fica posicionado de 2 a 3 tubos acima da sapata e pode receber mecanismos de vedação.

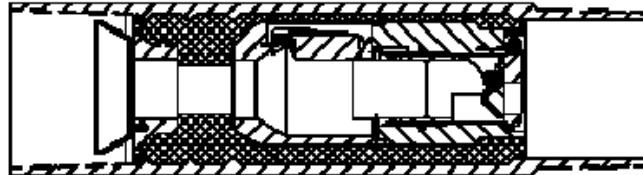


Figura 6: Colar flutuante

### **Colar de Estágio**

O colar de estágio fica posicionado em um ponto intermediário da coluna. Ele permite que a cimentação possa ser feita em mais de uma etapa (estágio), quando o trecho a cimentar é muito extenso.

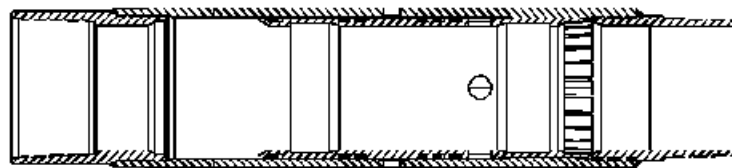


Figura 7: Colar de estágio

### **Centralizadores**

Os centralizadores são acessórios dotados de lâminas curvas de aço, afixados à coluna de revestimento, objetivando centralizá-lo com um afastamento mínimo da parede do poço. Esses equipamentos garantem uma boa distribuição do cimento no anular e evita a prisão da coluna por diferencial de pressão.

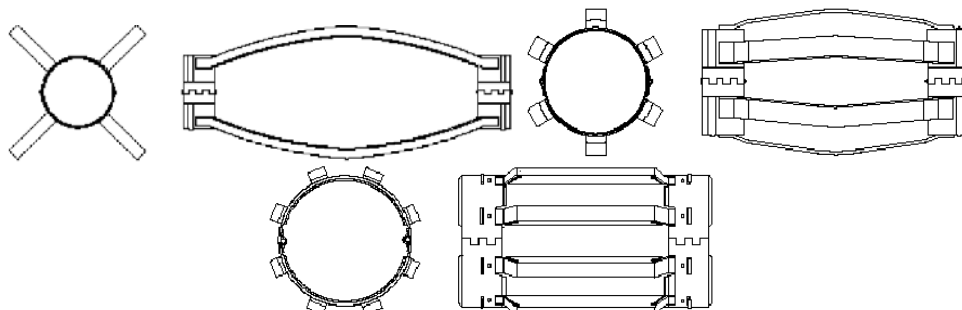
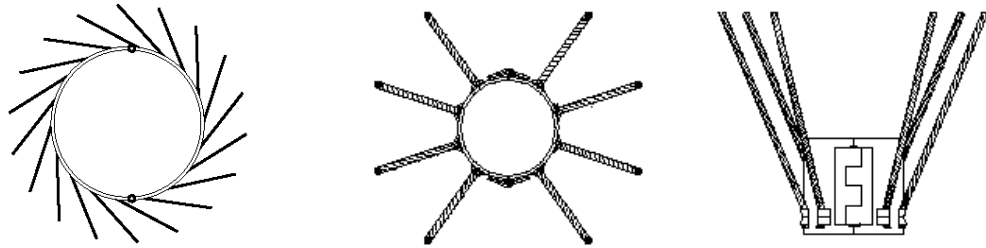


Figura 8: Exemplos de centralizadores

### **Arranhador**

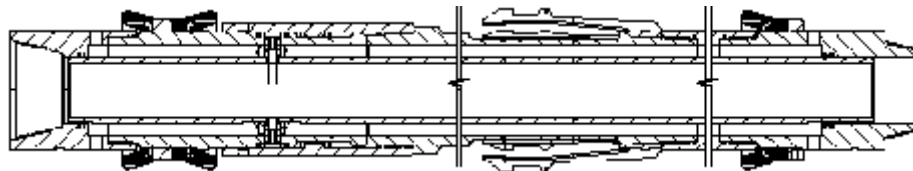
O objetivo do arranhador é remover mecanicamente o reboco que se forma na parede do poço, por meio de movimentos verticais ou de rotação da coluna.



**Figura 9:** Exemplos de arranhadores

### **Obturador Externo de Revestimento (External Casing Packer)**

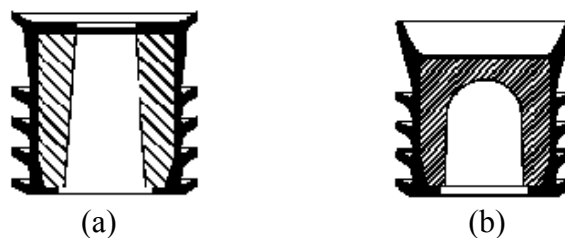
O obturador externo de revestimento é um tipo de *packer* inflável permanente, instalado na coluna de revestimento para promover a obstrução do espaço anular em pontos críticos. É usado principalmente acima de zonas fracas com o intuito de protegê-las da atuação da pressão hidrostática do cimento, além de ser usado também, logo abaixo do colar de estágio, garantindo que o cimento do 2º estágio não desça pelo anular.



**Figura:** Esquema do *casing packer*

### **Tampões (Plugs)**

Os tampões, constituídos de borracha, têm a função de raspar o filme de sólidos do fluido de perfuração que adere à parede do revestimento, evitando a contaminação da pasta.



**Figura 10:** (a) Tampão de fundo (bottom plug), (b) tampão de topo (top plug)

### **Colchões de Lavagem e Espaçadores**

Para deslocar a pasta na coluna de revestimento é, geralmente, utilizado o próprio fluido de perfuração ou água. Para evitar a contaminação da pasta de cimento pelo fluido de perfuração, são bombeados à frente e atrás da pasta colchões de lavagem e espaçadores, além de auxiliar também na remoção do reboco das paredes do poço, os colchões de lavagem possibilitam uma melhor aderência do cimento.

Os colchões de lavagem são fluidos pouco viscosos constituídos de materiais dispersantes, detergentes e, quando necessário, redutores de filtrado, compatíveis com a pasta de cimento e com o fluido de perfuração, atuando por meio de lavagem química e ação mecânica na diluição e remoção do reboco.

Os espaçadores são geralmente viscosos e de densidade ajustável, com ação mecânica de remoção de reboco, usado em situações onde se deseja evitar a canalização de gás pela aplicação de pressão hidrostática.

### 3.2.4 Seqüência Operacional da Cimentação Primária Utilizando duas pastas com diferentes densidades

- 1º passo: montagem da linha de cimentação;
- 2º passo: circulação para condicionamento do poço e preparação do colchão de lavagem e/ou espaçador;
- 3º passo: injeção do colchão e/ou espaçador;
- 4º passo: testes das linhas de cimentação;
- 5º passo: lançamento do tampão de fundo (opcional)
- 6º passo: mistura da 1ª pasta (mais leve, usualmente 13,5 lb/gal) e da segunda pasta com maior resistência à compressão, geralmente com densidade 15,8 lb/gal;
- 7º passo: lançamento do tampão de topo;
- 8º passo: deslocamento da pasta com fluido de perfuração ou água por meio da unidade de cimentação ou pelas bombas de lama, controlando a pressão e o volume.
- 9º passo: pressurização do revestimento para teste de estanqueidade.

O volume de pasta a ser bombeado é calculado pelo somatório dos produtos de comprimento de cada trecho de mesma geometria por sua capacidade volumétrica. A pasta é deslocada até a zona de interesse na coluna de revestimento por injeção de um volume de fluido correspondente ao volume do interior do revestimento até o colar retentor, calculado pelo somatório dos produtos do comprimento de cada trecho da coluna pela capacidade volumétrica correspondente, deixando o interior da coluna limpo até este ponto.

Após a pega do cimento, é descida a coluna com broca para corte das partes internas dos acessórios e do cimento residual entre o colar e a sapata, prosseguindo a perfuração do poço.

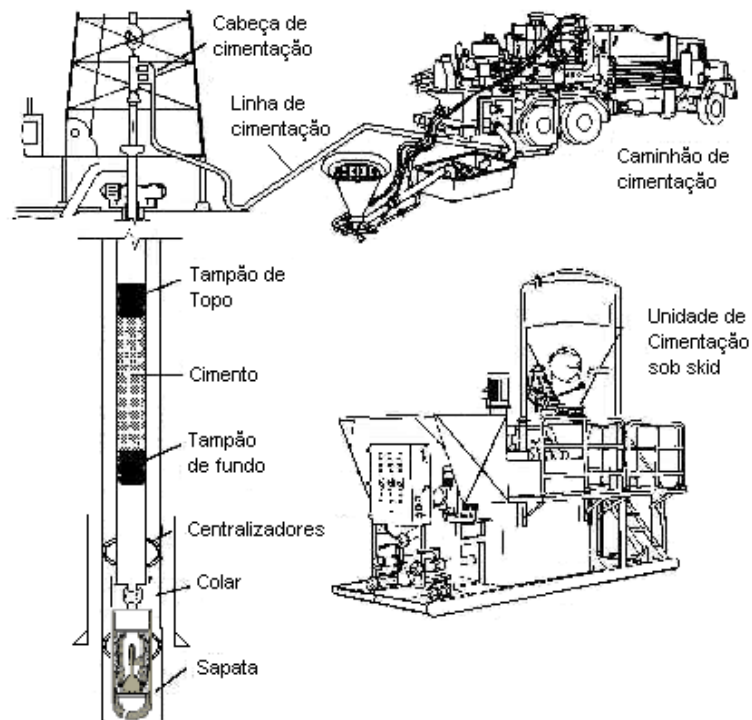


Figura 11: Esquema de uma operação de cimentação.

### 3.3 Estimulação de Poços

A estimulação de poços tem como objetivo aumentar a produtividade ou a injetividade de poços de petróleo, pelo aumento do fator de recuperação do campo ou pela antecipação da produção e corrigir algum tipo dano causado no poço. Tratamentos de estimulação podem ser altamente eficazes duplicando ou até mesmo quadruplicando as taxas de produtividade.

As operações de estimulação podem ser classificadas em:

- *acidificação de matriz*: uma técnica de estimulação utilizada para remoção de dano e/ou aumento de permeabilidade em regiões localizadas a poucos metros ao redor do poço. Consiste em injetar-se uma solução ácida na formação, a fim de dissolver parte dos minerais presentes na sua composição mineralógica, aumentando ou recuperando a permeabilidade da formação ao redor do poço.
- *fraturamento hidráulico*: consiste na injeção de um fluido (fraturante) na formação, sob uma pressão suficientemente alta para causar a ruptura da rocha por tração, juntamente com um material granular (agente de sustentação), que mantém a fratura da rocha aberta, criando-se um canal permanente, de alta permeabilidade, para o escoamento do petróleo entre a formação e o poço.
- *fraturamento ácido*: uma solução ácida é injetada na formação, sob pressão acima da pressão de ruptura da formação, de tal forma que uma fratura hidráulica é iniciada. A condutividade da fratura é obtida por meio da reação do ácido com a rocha, criando canalizações irregulares nas faces da fratura, que permanecerão após o fechamento da mesma.

#### 3.3.1 Tratamento Químico

O tratamento químico é realizado quando ocorrem danos à formação. Grande parte destes danos é causada por práticas descuidadas de perfuração, completação ou de produção.

Os danos podem ser causados pela *formação de emulsões* causadas pela mistura de fluidos a base de óleo com soluções aquosas no interior da formação, estabilizado por materiais tensoativos. São usados nestes casos solventes com ou sem desemulsificantes.

Podem ocorrer *depósitos de materiais* durante a produção devido às baixas temperaturas e pressões encontradas nas proximidades do poço. Pode-se utilizar solventes para dissolver os depósitos precipitados.

*Depósitos orgânicos* gerados pela precipitação de hidrocarbonetos pesados são danos causados pela mudança de temperatura ou pressão nas vizinhanças do poço, que podem ser removidos mecanicamente com o auxílio de raspadores. Em alguns casos, estes depósitos podem ser re-solubilizados por solventes orgânicos ou pelo aquecimento da formação com óleo aquecido.

Outro tipo de dano é causado por *siltos e argilas* onde ocorre invasão do espaço poroso pela lama de perfuração e a migração de argilas. As partículas destes, chamadas genericamente de “finos” quando originadas da própria rocha reservatório, são removidos com HCl.

Podem ocorrer também danos causados pelo crescimento de bactérias, gerando *depósitos bacterianos*, causando entupimento do espaço poroso. Como este dano é praticamente impossível de remover, especial atenção deve ser dada à previsão e à prevenção de sua ocorrência através do uso de agentes bactericidas.

Os tipos de tratamentos químicos podem ser:

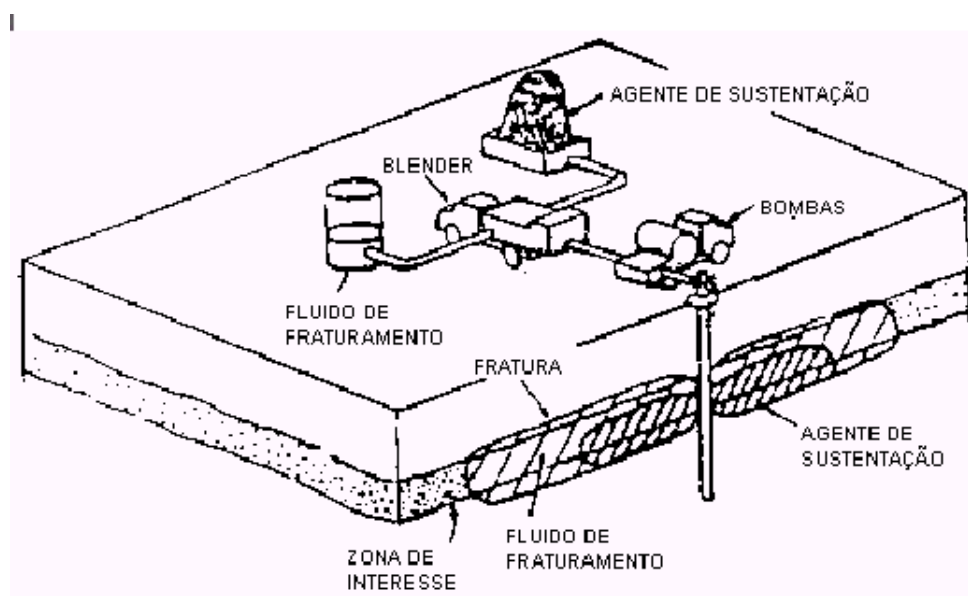
- *Lavagem ácida*: Consiste na remoção de ferrugem e restos de lama e cimento da coluna e/ou revestimento e na remoção do dano devido ao processo de canhoneio (desobstrução do canhoneado). Usa-se geralmente HCl de 5% a 15% em pequenos volumes, juntamente com um inibidor de corrosão e um sequestrador de ferro.
- *Tratamentos matriciais de carbonatos e arenitos*: seu objetivo é restaurar a produtividade de reservatórios de carbonatos ou arenitos com elevado teor de cimentação calcífera. É injetada uma solução ácida na formação, a fim de dissolver parte dos minerais presentes na sua composição mineralógica, aumentando ou recuperando a permeabilidade da formação ao redor do poço.

Pode-se utilizar aditivos para o tratamento químico com ácidos, com a finalidade de modificar suas propriedades, aumentando sua eficiência. Esses aditivos podem ser inibidores de corrosão, surfactantes, solventes mútuos, agentes sequestradores ou estabilizadores de argila.

### 3.3.2 Fraturamento Hidráulico

O fraturamento hidráulico é uma técnica de estimulação usada para aumentar a produtividade ou injetividade de poços de petróleo. É o tratamento mais eficaz para os arenitos encontrados em sedimentos mais antigos e consolidados.

O processo constitui-se na aplicação de um diferencial de pressão que provoca quebra da formação e bombeio de um determinado volume de fluido e agente de sustentação com pressão superior à de fechamento da fratura. Operações de estimulação consistem no bombeamento de líquidos (provenientes de tanques localizados na superfície) ao longo da tubulação sustentado pelo *packer*, penetrando na formação.



**Figura 12:** Esquema de um fraturamento hidráulico

O processo é constituído da seguinte seqüência operacional:

- Efetuar limpeza da coluna de trabalho;
- Assentar o *packer* e efetuar o teste de injetividade;
- Desassentar o *packer*;
- Deslocar o pré-colchão;
- Deslocar o colchão;

- Deslocar o carreador;
- Posicionar o pré-colchão na extremidade da coluna;
- Assentar o *packer*;
- Injetar os fluidos na vazão;
- Acompanhar a carta de pressão;
- Despressurizar e induzir surgência para limpeza do poço;

### 3.3.3 Gravel Pack

O Gravel Pack é uma técnica para controle da produção de areia de formações com problemas de consolidação, que consiste no preenchimento dos canhoneados e anular tubo telado/revestimento com uma areia (gravel) de granulometria bem selecionada, formando um pacote compacto, que impede a movimentação da areia da formação.

Os principais problemas causados pela produção de areia são:

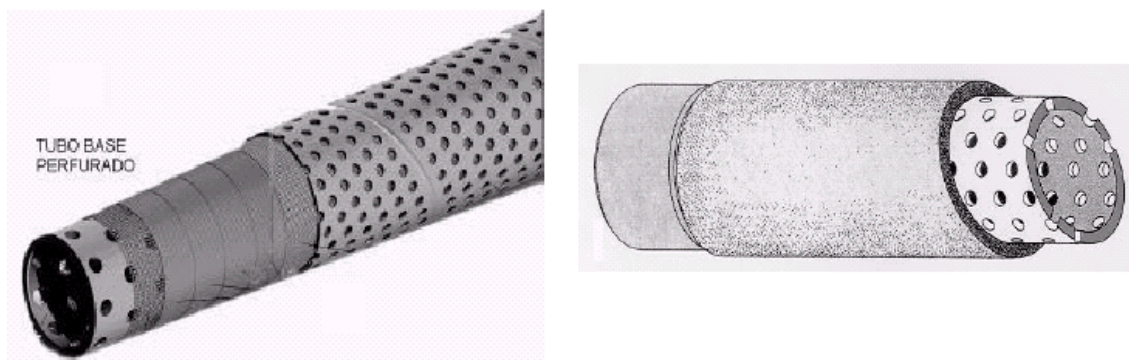
- Deposição de areia no poço encobrindo os canhoneados, ou formação de obstrução (*bridge*) na coluna de produção, reduzindo ou até mesmo causando a interrupção do fluxo;
- Erosão de equipamentos de superfície, como linhas e chokes, e de subsuperfície como DHSV e mandris de gaslift;
- Acumulação de areia nos equipamentos de superfície;
- Criação de grandes vazios por trás do revestimento, onde desmoronamentos poderão causar redução drástica da permeabilidade nas imediações do poço ou colapso do próprio revestimento;
- Perda de isolamento.

Esta técnica, empregada em poço aberto ou revestido, pode variar desde a simples utilização de um único tubo telado à uma complexa completação múltipla.

Após o condicionamento do revestimento, é descido um *packer*, formando o fundo necessário para a ancoragem da coluna de gravel pack, em seguida o poço é canhoneado e o conjunto de gravel pack, composto de tubos telados, tubos cegos, *wash pipes*, *crossover tool* e *packer* é instalado. Posteriormente à instalação do conjunto, é feito o bombeio e deslocamento do gravel, que conterá a produção de areia da formação.

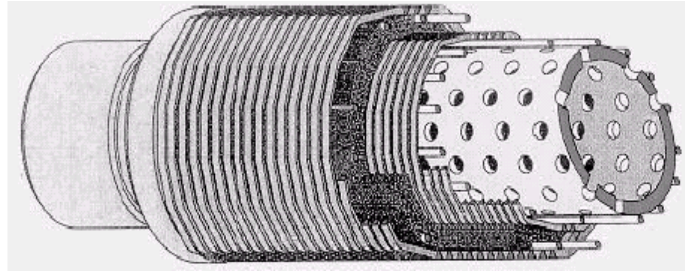
Outros métodos para o controle da produção de areia são:

- *Tubos rasgados (Slotted Liner)*: são usados em poços com baixa produtividade ou em longos intervalos produtores, incluindo-se os poços horizontais. Existem novos equipamentos desenvolvidos para maior área aberta ao fluxo e aplicação específica para poços horizontais, dos quais são destacados: *Sinterpack*, *Stratapack* e *Excluder*.



**Figura 13:** Equipamentos para o controle de produção de areia pelo método de tubos rasgados

- *Tela pré-empacotada*: são dois tubos selados, concêntricos, tendo o espaço anular entre eles preenchido com areia ou cerâmica. É recomendável somente em poços com longos intervalos canhoneados e altamente desviados, ou horizontais.



**Figura 15:** Tela pré-empacotada

- *Areia resinada*: consiste no preenchimento de espaços criados atrás do revestimento, devido à produção de areia com gravel pré resinado. Após a pega da resina, é descida a broca para remoção do excesso de gravel dentro do poço. Esta técnica se restringe a ser aplicada em poços com pequena extensão canhoneada, sendo também recomendada para poços antigos que já produziram grandes volumes de areia.

#### **4. Atividades Realizadas**

---

- Preparação de pastas de cimento;
- Testes laboratoriais com pasta de cimento;
- Testes e preparação de géis para fraturamento hidráulico;
- Análise granulométrica da areia utilizada na operação de gravel pack;
- Manutenção de equipamentos;
- Calibração do densímetro;
- Calibração do potenciômetro;
- Acompanhamento da calibração dos equipamentos do laboratório;
- Participação de cursos e palestras;
  - Curso: STOP – Programa de Treinamento de Segurança por Observação;
  - Curso: Radio proteção – Radiation Safety: Annual Refresher;
  - Curso: CBASI-I;
  - Curso: ISO 14001 – Sistemas de Gestão Ambiental;
  - Curso: Direção Defensiva;
  - Palestra: Gestão Ambiental da Halliburton;
  - Palestra: Opticem;
- Participação das reuniões de segurança semanais;
- Acompanhamento da cimentação de produção do poço 7-FZB-665-CE;
- Acompanhamento do squeeze do tipo tampão balanceado do poço 7-ET-007-RN.

## 4.1 Procedimentos e Métodos Laboratoriais para os Testes de Pasta

Os experimentos com pastas de cimento foram realizados de acordo com o PROCELAB - Procedimentos e Métodos Laboratoriais Destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos, manual criado por um grupo de técnicos da Petrobrás, representada pelo DEPER e CENPES, e das companhias Dowell, Halliburton e Sebec, seguindo a padronização sugerida pelo API.

### 4.1.1 Cálculo de pastas de cimento

O cálculo de pastas de cimento tem como objetivo, calcular o rendimento, o fator água-cimento, o fator água de mistura e a quantidade dos diferentes produtos utilizados na formulação de uma pasta de cimento.

#### Procedimento de Cálculo

Para facilitar e ordenar os cálculos, é montada uma planilha de cálculo, como mostrado abaixo:

Tabela 1: Planilha de cálculo de pasta.

Produto	Concentração	Massa (lb/ft <sup>3</sup> )	Volume Absoluto (gal/lb)	Volume (gal/ft <sup>3</sup> )
Cimento	100%	94	0,0382	3,5908
Água de mistura	AM% = 100 x A/94	A	B	C=A x B
Aditivo líquido	AL%	G = I/H	H	I = AL %
NaCl	Y%	J=Y% x A/100	K	L = J x K
Aditivo sólido misturado cimento	W%	M = W% x 94	N	O = M x N
Aditivo sólido misturado água	Z%	Q = Z% x 94	R	S = Q x R
<b>Somatório</b>		$\Sigma_{\text{massa}}$		$\Sigma_{\text{volume}}$

As concentrações dos produtos, com exceção da água doce e da água do mar, são prefixadas. Os valores dos volumes absolutos dos produtos são conhecidos, e podem ser encontrados na especificação do produto ou em tabelas. O volume absoluto (o inverso da densidade) da água doce (B) é 0,1203 gal/lb e da água do mar (E) é considerado 0,1176 gal/lb. Considera-se um volume absoluto corrigido único do sal (K) igual a 0,0420 gal/lb. Com estes dados, são obtidos, com exceção da água doce e a do mar, a massa e o volume dos produtos. Um saco de cimento (americano) corresponde a 94 lb (que é igual a 1 ft<sup>3</sup> de cimento).

#### Cálculo da água de mistura

$$\Sigma_{\text{massa}} (\text{lb/cu ft}) = 94 + A + G + J + Q + M \quad , \text{ onde } G, J, Q \text{ e } M \text{ são conhecidos.}$$

$$\Sigma_{\text{volume}} (\text{gal/cu ft}) = 3,5908 + A \cdot 0,1203 + I + L + O + S \quad , \text{ onde } I, L, O \text{ e } S \text{ são conhecidos.}$$

A densidade da pasta ( $d_{\text{pasta}}$ ) é previamente conhecida. Portanto,

$$d_{\text{pasta}} = \Sigma_{\text{massa}} (\text{lb/cu ft}) / \Sigma_{\text{volume}} (\text{gal/cu ft})$$

$$\text{Tem-se: } d_{\text{pasta}} = (94 + A + G + J + Q + M) / (3,5908 + A \cdot 0,1203 + I + L + O + S)$$

Isolando a massa da água (A), a mesma é obtida. E com A e B, acha-se o volume (C) e a concentração de água (AM%).



*Cálculo do rendimento (R)*

$$R (\text{ft}^3 \text{ de pasta} / \text{ft}^3 \text{ de cimento}) = \Sigma_{\text{volume (gal/cu ft)}} / 7,4805 (\text{gal/ft}^3)$$

*Cálculo do fator água-cimento ( $F_{AC}$ )*

$$F_{AC} (\%) = 100 \cdot A / 94$$

*Cálculo do fator água de mistura ( $F_{AM}$ )*

$$F_{AM} (\text{gal/ft}^3 \text{ de cimento}) = C + I + L + S$$

#### **4.1.2 Preparação de pastas de cimento**

##### ***Materiais***

- Béqueres de 50, 100, 400 e 1000 mL;
- Espátulas;
- Bastão de vidro;
- Bastão magnético;
- Seringas graduadas de 1, 3, 5, 10 e 20 mL;
- Termômetro;
- Caneca com alça de aproximadamente um litro para pesagem de cimento;
- Peneira com malha de 0,84 mm (20 mesh) e 20,3 cm (8 pol) de diâmetro;
- Funil de colo curto;
- Frasco plástico de boca larga com diâmetro superior a 5 cm e capacidade mínima de 2000 mL com tampa;
- Pincel de seda;
- Picnômetro;
- Densímetros de vidro para líquidos, de escalas de 0,9 a 1,0 (com precisão de 0,001) e de 1,0 a 1,5 (com precisão de 0,005);
- Peneirador mecânico e peneiras com diâmetro de 20,3 cm (8 pol);
- Balança digital com precisão de 0,01 g;
- Agitador magnético;
- Cronômetro;
- Misturador de palheta (*Waring Blender*), com controlador de velocidade que opere em baixa rotação, 4000 rpm  $\pm$  200 rpm, e em alta rotação, 12000 rpm  $\pm$  500 rpm;

##### ***Procedimento***

- Calcular a quantidade dos componentes da pasta de cimento para um volume de 600 cm<sup>3</sup> de pasta conforme o procedimento de cálculo de pasta;
- Peneirar a amostra de cimento ou mistura seca a ser utilizada no preparo da pasta de cimento utilizando o peneirador mecânico;
- Pesar a água base na jarra do *Waring Blender*;
- Pesar os componentes (líquidos e sólidos) e adicioná-los um a um de maneira lenta e gradual à água base, hidratando-os por pelo menos 15s a cada adição de componente;
- Uma vez pronta a água de mistura, adicionar o cimento ou a mistura seca, através de funil de colo curto pela abertura central da tampa da jarra, à água de mistura. A adição deve ser realizada sob uma taxa uniforme, a velocidade de 4000 rpm  $\pm$  200 rpm, em não mais de 15 segundos. Ininterruptamente, instalar a

tampa central e agitar a pasta por 35 segundos a velocidade de 12000 rpm  $\pm$  500 rpm.

### **Considerações**

- Os aditivos líquidos devem ser adicionados por intermédio de uma seringa ou pipeta e dosados em massa. Adotar o fator de conversão de um galão por pé cúbico de cimento como equivalente a 0,0888 mL por grama de cimento. Pesquisar previamente os aditivos, levando em consideração a densidade de cada aditivo;
- A ordem de adição dos componentes deve ser feita de acordo com as especificações dos mesmos;
- Alguns aditivos, por exemplo, bentonita, necessitam ser previamente hidratados na água-base, antes da adição de qualquer outro componente na mesma. O tempo de pré-hidratação é previamente definido segundo as especificações de cada um desses agentes;
- Pesquisar cada componente sólido separadamente em recipientes distintos, previamente limpos e secos;
- Efetuar manualmente as misturas a seco do cimento com qualquer aditivo em pó, incluindo sílica, agentes adensantes ou redutores de peso da pasta;
- No caso de se utilizar um recipiente (becker) que não seja a jarra do *Waring Blender* para hidratar o componente, utilizar entre 70 % e 80% do peso total de água, reservando a porção restante para lavar o recipiente, assegurando-se desta forma que a totalidade dos sólidos da suspensão seja transferida para a jarra, onde se procederá a adição dos outros componentes sólidos ou líquidos. Neste caso, utiliza-se o agitador magnético para efetuar a hidratação.

### **4.1.3 Homogeneização**

Este procedimento consiste em homogeneizar a pasta de cimento para a realização de testes como: água livre, filtrado, reologia e estabilidade.

#### **Materials**

- Consistômetro à Pressão Atmosférica que consiste de um recipiente de aço inoxidável para banho de água, o qual aloja duas células cilíndricas, apresentando internamente um conjunto de palhetas estacionárias contendo a pasta de cimento. É dotado de um elemento aquecedor que possibilita elevar e controlar a temperatura do banho, a partir da ambiente, até 180 °F;
- Termômetro com resolução mínima de 0,5 °C e escala compatível;
- Espátula de metal inoxidável;
- Cronômetro ou temporizador.

#### **Procedimento**

- Preparar a pasta de cimento;
- Imediatamente após o preparo, vertê-la para a célula do consistômetro atmosférico, pré-aquecido à temperatura de teste (BHCT). Não exceder mais do que 1 minuto para esta operação;
- Montar o conjunto da célula e dar partida no motor de agitação;
- Homogeneizar a pasta por 20 minutos, mantendo-se a temperatura do banho na temperatura de teste;
- Após a homogeneização, desmontar conjunto, retirar a palheta e agitar a pasta na célula com auxílio de uma espátula por 5 s para assegurar sua uniformidade, antes de vertê-la para o recipiente de teste.

#### 4.1.4 Água livre

O teste de água livre objetiva determinar o percentual de volume da fase sobrenadante sem característica cimentante da pasta de cimento após repouso, o que possibilita estimar a suscetibilidade de uma pasta em ter seu volume total efetivo reduzido, além de verificar se a pasta é propícia a formar canais devido à água livre.

##### **Materiais**

- Proveta de vidro graduada de 250 mL e precisão de, no mínimo, 2 mL;
- Sistema antivibrante composto por uma placa de aço de espessura mínima de 6,4 mm e de uma borracha ou espuma de espessura mínima de 20 mm;
- Espátula;
- Seringa;
- Proveta de vidro de 5, 10 e 25 mL com precisão de 0,1, 0,2 e 0,5 mL respectivamente;
- Suporte para permitir a inclinação da proveta.

##### **Procedimento**

- Preparar a pasta de cimento;
- Homogeneizar a pasta na temperatura de teste (BHCT);
- Verter a pasta para proveta de 250 mL até a marca final;
- Vedar a proveta e colocá-la no suporte inclinada em um ângulo máximo de 45° sobre o sistema antivibrante montado, mantendo-a em repouso por 2 horas;
- Após o período de 2 horas, remover da proveta a fase sobrenadante com o auxílio de uma seringa e medir o volume obtido com uma proveta.

Obs.: Para um volume de fase sobrenadante de 0 a 5 mL, utilizar uma proveta de 5 mL, de 5 a 10 mL, utilizar uma proveta de 10 mL, e para volumes maiores que 10 mL, utilizar uma proveta de 25 mL.

##### **Resultados**

O cálculo do teor de água livre, em percentual, é realizado conforme a seguinte fórmula:

$$\% \text{ Teor de água livre} = \frac{100 \cdot \text{volume em mL de água livre}}{\text{volume em mL de pasta}}$$

Deve-se reportar a temperatura e a inclinação de teste.

#### 4.1.5 Filtrado

O teste de filtrado visa determinar a perda da fase líquida, em condição estática, possibilitando estimar a suscetibilidade da pasta de cimento em perder parte de sua fase aquosa para a formação.

##### **Materiais**

- Filtro Prensa, dotado de jaqueta de aquecimento e termômetro;
- Elemento filtrante: de dimensões exatas do seu receptáculo no filtro prensa, composto por uma peneira de aço ABNT-325 mesh, suportada por outra, igualmente de aço, ABNT-60 mesh. A área filtrante deve ser de 22,58 cm<sup>2</sup>;
- Fonte de pressão inerte (Nitrogênio);

- Espátula;
- Proveta graduada;
- Cronômetro com precisão de um segundo;
- Anteparo ou blindagem para Filtro-Prensa;
- Termômetro de Metal ou Termopar tipo J.

### ***Procedimento***

- Preparar a pasta de cimento;
- Homogeneizar a pasta na temperatura de teste (BHCT);
- Montar e pré-aquecer a célula do Filtro-Prensa até atingir a temperatura de teste;
- Verter a pasta de cimento para a célula, com a válvula de entrada de nitrogênio fechada;
- Fechar a célula imediatamente;
- Fechar a válvula de saída do filtrado;
- Acoplar a mangueira de pressão na válvula posicionada no topo da célula do Filtro-Prensa junto com a trava de segurança;
- Abrir a fonte de Nitrogênio e aplicar uma pressão de 1000 psi, mantendo-a durante os trinta minutos de teste;
- Posicionar a proveta graduada de forma a coletar o filtrado;
- Abrir as válvulas situadas no topo e no fundo da célula, respectivamente;
- Coletar o filtrado e registrar a leitura do volume de filtrado em 30 minutos. Se ocorrer a desidratação da pasta antes dos 30 minutos (somente nitrogênio saindo da válvula de fundo da célula), registrar o período de tempo e considerar o teste encerrado;
- No final do teste, fechar a fonte de pressão e a válvula de entrada do nitrogênio no topo da célula;
- Despressurizar a mangueira acoplada ao filtro por meio da válvula de alívio e desconectar a mangueira da célula;
- Remover a célula da jaqueta aquecedora e levá-la para resfriar em água corrente;
- Abrir a célula, analisar a amostra e o reboco, reportando sua condição.

### ***Considerações***

- Não se deve encher totalmente a célula do Filtro-Prensa devido à expansão térmica da pasta, de modo que o nível da mesma fique aproximadamente 20 mm do ponto de apoio da peneira;
- O período de tempo máximo entre o final da homogeneização da pasta e o início do teste (abrindo a válvula de fundo) de filtrado, não deverá ser superior a 6 minutos;
- O tempo decorrido entre o fim do condicionamento da pasta e a aplicação da pressão, não deverá exceder a dois minutos;

### ***Resultados***

Para os testes de filtração que atinjam o período de tempo final de trinta minutos, a perda de fluido é calculada multiplicando-se por 2 o volume de fluido coletado durante o teste. Para os testes que apresentem uma desidratação de pasta em um período de tempo inferior a 30 minutos, extrapolar o volume de filtrado para um tempo igual a 30 minutos mediante a equação:

$$F_{30} = \frac{2 \cdot F_t \cdot 5,477}{\sqrt{t}}$$

Onde,

$F_{30}$  = Perda de fluido estipulado a um tempo de 30 minutos, em centímetros cúbicos;

$F_t$  = Volume de fluido coletado até o momento “t” da desidratação, em centímetros cúbicos;

t = Tempo em que ocorreu a desidratação (final do teste), em minutos.

O resultado deve ser expresso em centímetros cúbicos e deve-se mencionar o tempo final do teste.

#### **4.1.6 Reologia**

Os testes de reologia têm como objetivo determinar as propriedades reológicas das pastas de cimento de acordo com o modelo adotado (Modelo de Bingham ou Modelo de Potência). Os parâmetros obtidos pelo modelo são utilizados para a determinação do regime de escoamento e previsão das pressões geradas durante as operações de cimentação.

##### ***Materiais***

- Cronômetro ou timer;
- Termômetro ou termopar com precisão de  $\pm 2$  °F;
- Viscosímetro Rotativo;

##### ***Procedimento***

- Preparar a pasta de cimento;
- Homogeneizar a pasta na temperatura de teste (BHCT);
- Verter imediatamente a pasta de cimento no copo do viscosímetro até a linha de marcação. O copo, bob e rotor do viscosímetro devem ser mantidos na temperatura de teste dentro da faixa de  $\pm 5$ °F durante o teste. Realizar esta operação em, no máximo, um minuto;
- Instalar o copo na base do viscosímetro, certificando-se que os pinos do copo estejam encaixados nos orifícios da base;
- Levantar o copo pré-aquecido até que o nível do líquido esteja alinhado com a linha de marcação do rotor;
- Ligar o aparelho a 600 rpm;
- Após 1 minuto de rotação contínua a 600 rpm, efetuar a leitura inicial. Efetuar todas as leituras restantes (300, 200 e 100 rpm) após 10 segundos na velocidade contínua de teste em ordem decrescente de rotação até 100 rpm. A mudança para a próxima velocidade deve ser feita imediatamente após a tomada de cada leitura;
- Após as leituras, registrar temperatura da pasta no copo do viscosímetro;
- Realizar acondicionamento da pasta por 1 minuto a 600 rpm para determinação da força gel da pasta de cimento;
- Desligar o viscosímetro por 10 segundos e ajustar o viscosímetro para uma rotação de 3 rpm (velocidade de  $5,1 \text{ s}^{-1}$ );
- Após o período de 10 segundos, iniciar rotação e registrar a deflexão máxima observada imediatamente após a rotação do aparelho. Registrar o valor como gel inicial;
- Desligar o viscosímetro por 10 minutos e medir a temperatura da pasta. Registrar o valor como temperatura final de teste;
- Após decorrido os 10 minutos, iniciar rotação e registrar a deflexão máxima observada imediatamente após a rotação do aparelho;

- Registrar o valor como gel final.

### **Resultados**

Calcular a razão entre as leituras ascendentes e descendentes para cada velocidade. A razão pode ser usada para ajudar a qualificar determinadas propriedades da pasta:

- Quando a razão para todas as velocidades é aproximadamente 1, indica que a pasta não apresenta sedimentação e pode-se considerar que a pasta apresenta propriedades reológicas independente do tempo na temperatura média de teste;
- Quando a maioria dos valores da razão é superior a 1, indica sedimentação da pasta na temperatura média de teste. Outra indicação de sedimentação da pasta são as leituras descendentes para a mesma rpm inferiores a 5 unidades do aparelho;
- Quando a maioria dos valores da razão é inferior a 1, indica geleificação da pasta na temperatura média de teste

Para o modelo de Bingham, aplicar o método de regressão linear utilizando as leituras, de acordo com a equação:  $\tau = VP \cdot \gamma + LE$ , determinando o coeficiente linear (A) e o coeficiente angular (B). Os valores de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) estão expressos em lbf/100 ft<sup>2</sup> e os da taxa de deformação ( $\gamma$ ) em s<sup>-1</sup>. Os parâmetros reológicos, viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE), em unidades de campo podem ser calculados pelas equações abaixo:

$$VP \text{ (cP)} = 478,8 \times B$$

$$LE \text{ (lbf/100 ft}^2\text{)} = A$$

Para o modelo de Potência, determina-se o coeficiente linear (A) e o coeficiente angular (B) da equação  $\text{Log}(\tau) = \text{Log} k + n \cdot \text{Log}(\gamma)$ . O índice de comportamento (n) é igual a inclinação B, isto é,  $n = B$ .

Os valores de tensão de cisalhamento ( $\tau$ ) são expressos em lbf/100 ft<sup>2</sup> e os da taxa de deformação ( $\gamma$ ) em s<sup>-1</sup>. O índice de consistência k em unidades de campo (lbf s<sup>n</sup>/ft<sup>2</sup>) é dado por:

$$k \text{ (lbf s}^n\text{/ft}^2\text{)} = 0,01 \cdot 10^A$$

#### **4.1.7 Estabilidade**

Os testes de estabilidade visam avaliar a segregação de sólidos na pasta de cimento quando submetida às condições encontradas nas cimentações de poços de petróleo.

#### **Materiais**

- Cilindro decantador de cobre bipartido de comprimento de 203 mm e diâmetro interno de 25 mm, com parafusos de vedação e com tampas rosqueáveis, sendo a do topo vazada para transmissão da pressão;
- Câmara de cura;
- Misturador de palheta;
- Balança com precisão de no mínimo 0.01 g;
- Banho atmosférico;
- Consistômetro pressurizado;
- Suporte;
- Garra;
- Fio;

- Arco de serra;
- Balança pressurizada;
- Seringa com precisão de 0,1 ml;
- Espátula.

### ***Procedimento***

- Preparar pasta de cimento;
- Determinar o peso específico da pasta de cimento por meio de balança pressurizada;
- Homogeneizar a pasta na temperatura de teste (BHCT);
- Verter a pasta para o cilindro decantador previamente engraxado e aquecido na temperatura de circulação, dando leves pancadas no interior do cilindro com o bastão de vidro de modo a eliminar as bolhas de ar trapeadas. Completar o volume até o transbordamento do recipiente;
- Enroscar a tampa superior vazada, levar o cilindro à câmara de cura previamente aquecida na mesma temperatura em que o tubo cilíndrico foi aquecido e aplicar a pressão de cura, submetendo o cilindro às condições de temperatura e pressão por 24 horas;
- Desligar o aquecimento 1 hora e 45 minutos antes do término da cura, liberar lentamente a pressão e iniciar resfriamento da câmara;
- Após completar o período de teste (24 horas), retirar o cilindro com luvas e resfria-lo em água corrente por 5 minutos. Após o resfriamento, desenroscar a tampa superior do cilindro em um torno com o auxílio de uma chave corrente;
- Eliminar os fluidos existentes no topo do cilindro por meio de papel absorvente;
- Com auxílio de uma seringa, injetar um volume, medido em centímetros cúbicos, de água até completar o volume total do cilindro. Converter esse volume em comprimento, expresso em mm, denominando-o rebaixamento do topo, pela multiplicação do volume medido em centímetro cúbico por 2,037;
- Desenroscar a tampa inferior e a seguir os parafusos de vedação das duas meias-calhas e bater suavemente na extremidade inferior com um martelo de borracha para retirada do cilindro endurecido de pasta curada;
- Lavar a amostra cilíndrica em água corrente, e deixá-la imersa em água na temperatura ambiente;
- Proceder ao corte do cilindro em 4 partes iguais identificando as seções da seguinte forma: topo, intermediárias (I e II) e fundo. Recolocar as seções na água;
- Deixar as seções estabilizarem por, no mínimo, 30 minutos;
- Encher parcialmente um béquer com água, colocá-lo na balança e tarar a balança;
- Remover uma seção do banho de água e secá-la suavemente com um papel absorvente;
- Por meio de um fio preso à seção e a um suporte com garra, imergi-lo no béquer com água, sem encostá-lo nas paredes ou no fundo do béquer. Caso haja bolhas, elevar e abaixar a seção com o fio para dentro e para fora da água;
- Registrar o peso da seção como “Peso da Seção na Água”;
- Abaixar a seção e apoiá-la no fundo do béquer, de modo que o fio não fique tensionado;
- Registrar o peso indicado como Peso da Seção no Ar;
- Repetir o mesmo procedimento para as demais seções.

## Resultados

Calcular o peso específico em lb/gal de cada seção (topo, intermediária I e II e fundo), utilizando a seguinte equação:

$$\text{Peso específico da seção} = \frac{\text{Peso da seção no ar}}{\text{Peso da seção água}} \cdot 8,33$$

Se a maior diferença de peso específico entre as seções for  $\geq 0.5$  lb/gal e/ou o rebaixamento do topo da pasta for  $> 5$  mm, a pasta é dita instável e deve ser reformulada. Nos casos de pastas contendo microesferas, são aceitáveis valores maiores de rebaixamento de topo.

Em seguida, reportar a composição da pasta, o peso específico da pasta e a temperatura de Circulação (BHCT), o Gradiente Geotérmico (GG), a profundidade vertical do poço, a temperatura Estática (BHST), o rebaixamento do topo da pasta ( $\text{cm}^3$ ), e preencher a seguinte tabela:

**Tabela 2:** Planilha de reporte do teste de estabilidade

REBAIXAMENTO DO TOPO DA COLUNA (mm)	
COLUNA CILÍNDRICA	PESO ESPECÍFICO
Topo	
Intermediária I	
Intermediária II	
Fundo	

### 4.1.8 Resistência à compressão pelo método destrutivo

O objetivo deste teste é determinar a compressão de uma pasta de cimento por método destrutivo. Este método permite saber o limite de resistência do cimento à aplicação de força peso no mesmo.

#### Materiais

- Prensa hidráulica;
- Autoclave;
- Molde cúbico de cobre de duas polegadas de arestas parafusadas e rosqueáveis;

#### Procedimento

- Preparar pasta de cimento;
- Homogeneizar a pasta na temperatura de teste (BHCT);
- Verter a pasta no molde cúbico de cobre previamente engraxado e aquecido na temperatura de circulação, dando leves pancadas no interior do cubo com o bastão de vidro de modo a eliminar as bolhas de ar trapeadas. Completar o volume até o transbordamento do recipiente;
- Tampar o cubo com a tampa superior, levar o cilindro à câmara de cura (autoclave) previamente aquecida na mesma temperatura e aplicar a pressão de cura, submetendo o cubo às condições de temperatura e pressão por 24 horas;
- Desligar o aquecimento a 1 hora e 45 minutos antes do término da cura, liberar lentamente a pressão e iniciar resfriamento da câmara;
- Após completar o período de teste (24 horas), retirar o cubo com luvas e resfriá-lo em água corrente por 5 minutos. Após o resfriamento, retirar a tampa superior e desenroscar os parafusos de vedação;



- Lavar a mostra cúbica endurecida de pasta curada;
- Colocar a amostra cúbica na posição a ser realizado o teste hidráulico através da prensa;
- Pressionar a alavanca de pressão da prensa hidráulica até a quebra da amostra, registrando a pressão submetida.

#### **4.1.9 Tempo de Espessamento**

O teste de espessamento ou teste de consistometria consiste em se determinar o tempo em que uma pasta permaneça bombeável, sob as condições de temperatura e de pressão do poço.

##### ***Materiais***

- Consistômetro pressurizado. Equipamento composto por uma câmara de pressurização, células de teste, conjunto de palhetas, potenciômetro, sistema de aquecimento, bomba de pressurização, termopares, indicadores de temperatura, manômetros, cronômetro, sistema de registro gráfico e dispositivo calibrador do mecanismo do potenciômetro.

##### ***Procedimento***

- De posse das informações da profundidade vertical, gradiente geotérmico e tipo de operação (tampão ou squeeze), calcular a temperatura estática e os parâmetros da tabela de aquecimento e pressurização, como a temperatura de circulação (BHCT) e pressão final conforme a condição de teste. Estes dados podem ser obtidos por um programa que simula (*Schedule*) as condições de teste;
- Montar o conjunto da célula e programar o aquecimento e pressurização da pasta de acordo com o *schedule* apropriado;
- Preparar pasta de cimento;
- Imediatamente após o preparo, vertê-la para a célula do consistômetro pressurizado;
- Quando a carta registrar aproximadamente 100 unidades de consistência (até quando a pasta permanece bombeável), aliviar a pressão lentamente e iniciar os procedimentos de retirada da célula de teste desligando o aquecimento e ligando a água de resfriamento;
- Utilizar luva de proteção térmica, remover a célula do consistômetro pressurizado.

##### ***Resultados***

De posse da carta registrada, calcula-se através da escala da mesma as unidades de consistência para 0%, 25%, 50% e 75% do tempo total de teste.

Calcular pela escala da carta, o tempo em que o teste atingiu 50 unidades de consistência e 100 unidades de consistência.

#### **4.2 Procedimento e Métodos para os Teste de Gel para Fraturamento.**

A função dos géis nas operações de fraturamento hidráulico onde é usado areia como agente de sustentação, consiste em servir como meio de deslocamento para a areia. A areia é misturada ao gel, e este aglomerado gel+areia é deslocado até o local da

fratura. Após um período de tempo, o “agente quebrador” presente no gel, faz com que o gel “quebre”, desprendendo-se da areia.

#### **4.2.1 Preparação do gel e teste de quebra**

##### ***Materiais***

- Misturador de palheta (*Waring Blendor*), com controlador de velocidade;
- Viscosímetro Rotativo;
- Banho Maria;
- cronômetro
- 2 Beckers de 600 mL;
- Papel de pH;
- KCl;
- Polímero;
- Ácido acético;
- Solução surfactante;
- Quebrador (agente quebrador do gel)
- Ativador (agente ativador do gel);
- NaOH 6%.

##### ***Procedimento de preparação do gel***

- Preparar 500 mL de uma solução de KCl a 2%;
- Medir o pH da solução;
- Verter a solução na jarra do *Waring Blendor*;
- Adicionar 1,5 g do polímero e hidratar por 30 minutos;
- Caso não gelefique, adicionar uma pequena quantidade de ácido acético até baixar o pH e hidratar novamente por 30 minutos;
- Verificar se a viscosidade aparente no viscosímetro rotativo a 300 rpm está em torno de lbf/100 ft<sup>2</sup>;
- Adicionar 0,5 mL da solução surfactante;
- Adicionar NaOH a 6 % para elevar o pH;
- Adicionar o ativador, marcando o tempo de formação do gel;
- Verter o gel para um becker de 600 mL;
- Colocar o becker contendo o gel em um banho maria a uma temperatura de 140 °F, simultaneamente, adicionando 0,18 g de quebrador em um dos géis e acionando o cronômetro;
- Verificar a cada 15 minutos a situação do gel (fraco, muito fraco e quebrado) até a quebra do gel. Reportar o tempo de quebra.

##### ***Considerações***

O tempo de quebra servirá para saber o tempo em que o gel irá sustentar a areia na fratura. O tempo de quebra é ajustado de acordo com as concentrações dos reagentes.

#### **4.3 Análise granulométrica da areia**

##### **4.3.1 Procedimento Geral**

- Empilhar seis peneiras calibradas mais a base de maneira decrescente de cima para baixo de acordo diâmetros das peneiras, como recomendados na tabela abaixo:

**Tabela:** Peneira para teste com areia 10/20

Abertura da peneira ( $\mu\text{m}$ )	1700/850
Denominação da areia	12/20
Conjunto de peneiras recomendadas para teste	8
	14
	16
	18
	20
	Base

- Coletar uma amostra de 100 g da areia a ser analisada. A precisão da pesagem deve ser de 0,1 g;
- Colocar o jogo de peneiras no agitador ;
- Derramar toda a amostra na peneira superior;
- Peneirar por 10 minutos;
- Remover e coletar as porções retidas em cada peneira. Retirar toda a areia, inclusive os grãos que ficam presos entre as malhas, usando uma escova de aço apropriada;
- Pesar as porções retidas em cada peneira com a mesma precisão de 0,1 g;
- Calcular a porcentagem de amostra retida em cada peneira e na base;

A soma das massas de cada peneira deve ter erro máximo de 0,5% em relação a amostra pesada inicialmente. Se não, repita o teste novamente com outra amostra;

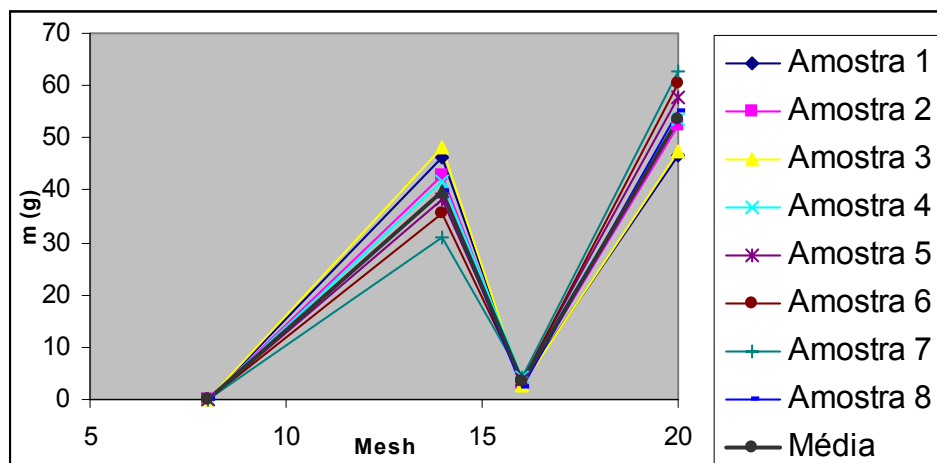
### Resultados

A tabela a seguir mostra os resultados obtidos da pesagem dos grãos retidos em grama. Como o teste partiu de uma amostra de 100g, esses resultados também equivalem à porcentagem de grãos retidos em cada peneira.

**Tabela:** Porcentagem de grãos retidos em cada amostra.

Peneiras	amostra 1	amostra 2	amostra 3	amostra 4	amostra 5	amostra 6	amostra 7	amostra 8	média
8	0	0	0	0	0	0	0	0,01	0
14	46,39	42,78	48,38	41,86	38,31	35,67	30,86	39,97	39,97
16	3,21	3,19	2,86	4,04	3,94	3,41	4,35	2,36	3,41
20	46,8	52,45	47,43	53,67	57,69	60,45	62,81	54,93	53,67
Base	3,51	1,58	1,86	0,49	0,91	0,62	1,86	2,8	1,72

### Gráfico da Análise Granulométrica da Areia



**Gráfico 1:** Abertura da peneira x quantidade de grãos retidos

### **Conclusão:**

Notou-se que a peneira de 20 mesh e a de 14 mesh foram as que apresentaram o maior percentual de retenção das 8 amostras coletadas.

## **4.4 Acompanhamento da Operação de Squeeze do Tipo Tampão Balanceado**

### **4.4.1 Dados do Poço**

Poço: 7-ET-007-RN

Sonda: SPT-89

Localização: Fazenda Belém, Ceará

Intervalo de canhoneados: 156,52 e 170,54 m.

Objetivo: Realizar compressão de cimento do tipo tampão balanceado para vedar um furo no revestimento de 7”.

### **Dados Técnicos**

Diâmetro externo da coluna: 2<sup>7/8</sup> in

Capacidade da coluna (C<sub>C</sub>): 0,019 bbl/m

Capacidade do anular (C<sub>a</sub>): 0,102 bbl/m

Pressão de equip. de superfície: 3000 psi

Let Down: 1,59 m

Peso do revestimento: 23 lb/ft

Gradiente Geotérmico: 2,0 °F/ft

Gradiente de fratura: 1,0 psi/ft

Peso da coluna: 6,5 lb/ft

Extremidade da coluna (H): 175,21 m

Capacidade do reves.(C<sub>r</sub>): 0,129 bbl/m

### **Composição e propriedades da pasta**

Tipo de Cimento: Cimento ultra fino

Aditivos:

- Anti-espumante: 0,2 gpc
- Controlador de filtrado: 3%
- Látex: 2,0 gpc
- Agente estabilizador do látex: 0,15 gpc
- Microareia: 40%
- Micro *fly ash*: 60 %

Fator água/cimento: 178,190 %

F<sub>AM</sub>: 13,05 gpc

F<sub>AD</sub>: 10,7 gpc

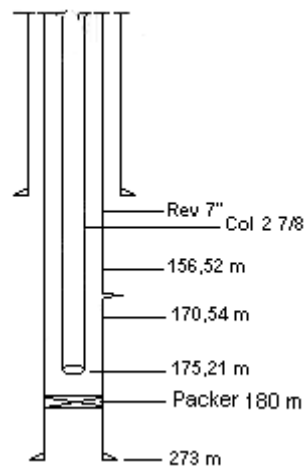
Rendimento: 2,34

Peso específico: 12,0 lb/gal

Tempo de bomb. 50 UC: 05:50 h

Tempo de bomb. 100 UC: 06:30 h

Filtrado: 56 cm<sup>3</sup>/30 min



**Figura 16:** Esquema Mecânico da operação

### **Memória de Cálculo**

1 saco de cimento ultrafino = 50 kg

#### *Cálculo do volume de pasta*

Volume de pasta a ser injetada (bbl) =  $V_p = 4,5$  bbl

$V_p$  (ft<sup>3</sup>) =  $V_p/0,1781 = 4,5/0,1781 \therefore V_p = 25,26$  ft<sup>3</sup>

Volume de cimento =  $V_c$  (ft<sup>3</sup>) =  $V_p/\text{Rendimento} = 25,26/2,34 \therefore V_c$  (ft<sup>3</sup>) = 10,8 ft<sup>3</sup>

Vol. de água doce =  $V_{ad}$  (gal) =  $V_c \cdot F_{AD}/42 = 10,8 \cdot 10,7/42 \therefore V_{ad}$  (gal) = 2,75 bbl

Vol. de água de mist. =  $V_{AM}$  (gal) =  $V_c \cdot F_{AM}/42 = 10,8 \cdot 13,5/42 \therefore V_{AM}$  (gal) = 2,75 bbl

#### *Cálculo das quantidades de aditivos*

Anti-espumante =  $V_c \cdot \text{Conc.} = 10,8 \cdot 0,2 = 21,6$  gal

Controlador de filtrado =  $V_c \cdot \text{Conc.} \cdot P_{\text{eso do saco de cimento (lb)}} = 10,8 \cdot 0,03 \cdot 50 = 16,2$  lb

Látex: 2,0 gpc =  $V_c \cdot \text{Conc.} = 10,8 \cdot 2 = 21,6$  gal

Agente estabilizador do látex: 0,15 gpc =  $V_c \cdot \text{Conc.} = 10,8 \cdot 0,15 = 1,62$  gal

Microareia =  $10,8 \cdot 0,4 \cdot 50 = 216$  lb = 4,3 sacos

Micro *fly ash* =  $10,8 \cdot 0,6 \cdot 50 = 324$  lb

#### *Cálculo do volume de deslocamento ( $V_d$ )*

Altura do tampão de cimento com a coluna =  $H_c$  (m) =  $V_p$  (bbl) /  $(C_c + C_a)$ (bpm)

$H_c$  (m) =  $4,5 / (0,019 + 0,102) \therefore H_c = 36,9$  m

$V_d$  (bbl) =  $C_c$  (bpm) · [ $H$  (m) –  $H_c$  (m)] =  $0,019 \cdot (175,21 - 36,9)$

$V_d = 2,6$  bbl – 1 bbl (de segurança)  $\therefore V_d = 1,6$  bbl

### **Procedimento da Operação de Squeeze**

- Foi feito pelo operador o relatório de reunião de saúde, segurança e meio ambiente na área de trabalho da Halliburton. Neste relatório estão descritos os perigos encontrados no local e no procedimento do trabalho, assim como o controle destes perigos. É traçado um plano de emergência/contigência como a direção do vento, primeiros socorros, procedimentos de resgate, rota de fuga, etc. Neste relatório também, é feito o layout do local do trabalho.
- Montar os equipamentos e a linha de cimentação;
- Foi feito o teste da linha de cimentação a 3150 psi;
- Foi realizado a reunião de segurança, onde foram discutidos os temas do relatório de saúde, segurança e meio ambiente da Halliburton;
- Foi preparado a água de mistura (água base + aditivos);
- Misturou-se a pasta;
- Iniciou-se o bombeio da água à frente a 50 psi;
- Iniciou-se o bombeio da pasta 50 psi;
- Iniciou-se o bombeio da água atrás 50 psi;
- Iniciou-se o deslocamento da pasta, a retirada da coluna acima do topo do tampão e o fechamento do BOP;
- Realizou-se a pressurização da pasta a 1050 psi;
- Em seguida, fez-se a circulação reversa para limpeza da coluna;
- Após a circulação reversa, foi feito o teste do *squeeze* a 1050 psi;

- Fez-se a reunião pós-job. Os temas abordados foram: limpeza do equipamento, retorno à base e possíveis paradas;
- Foi realizado a desmontagem dos equipamentos.

A operação foi feita pelo operador na unidade de cimentação, realizando o controle de válvulas, e a pressão e a vazão da linha, monitorada por um engenheiro a partir de um computador com interface na linha de cimentação.

## 5. Conclusões

---

O presente estágio foi de grande importância para minha formação acadêmica, voltada para o setor de petróleo, permitindo que adquirisse conhecimentos sobre cimentação e produção de poços de petróleo, vendo assim, qual o papel de um engenheiro neste ramo. Foi visto que cabe ao engenheiro, saber formular pastas de cimento, ter o conhecimento dos aditivos, saber como calcular as pastas, assim como saber os procedimentos padrões para realização dos testes com a pasta, realizar as diversas operações de cimentação e estimulação, conhecer as normas de conduta da empresa, ter noção dos riscos os quais está submetido quando realizar determinada tarefa, além de ter o senso e o dever de responsabilidade tanto ambiental como de segurança.

## 6. Referências Bibliográficas

---

- ADRIOLO, F. R.; Construções de Concreto Manual de Práticas para Controle e Execução, São Paulo, Pini, 1984.
- GENÉSIO, V. S.; CAMPOS, G.; PROCELAB - Procedimentos e Métodos Laboratoriais Destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos, PETROBRÁS, 1990.
- VICENTE, R.; Avaliação de Cimentação, PETROBRÁS – CEN-NOR, 1994.
- COSTA, A.; CASTELO, B.; NASCIMENTO, D.; FONSECA, F.; CRUZ, G. L.; KLEIN, G.; MOUSINHO, G.; CALFA, L. F. F.; SALGADO, P. S.; DIAS, V. B.; Completação de Poços, Rio de Janeiro, 2000.
- FERNANDES, P. D.; Técnicas de Estimulação: aumentando a produtividade de poços de petróleo.
- CINCOTTO, M. A.; RAGO, F.; Influência do tipo de Cal Hidratada na Reologia das Pastas, *Boletim Técnico da Escola Politécnica da USP*, São Paulo, 1999.
- Backe, K.R. ; Lile, O.B.; Lyomov, S.K.; Elvebakk, H; Characterizing Curing-Cement Slurries by Permeability, Tensile Strength, and Shrinkage, *SPE Drill. & Completion*, vol. 14, No. 3, September 1999.
- Halliburton Cementing Tables, Halliburton Company, 2001.
- Halliburton Web Site: [www.halliburton.com.br](http://www.halliburton.com.br).

## 7. Anexos

---

### 7.1 Figuras de Equipamentos Utilizados nos Testes com Pasta de Cimento



**Waring Blender Mixing:**  
Utilizado na preparação da pasta de cimento.



**Consitômetro atmosférico:**  
Utilizado para homogeneização da pasta de cimento.



**Viscosímetro:**  
Utilizado nos testes de reologia



**Proveta Inclinada:**  
Utilizado nos testes de água livre .



**Fluid Loss:**  
Utilizado nos testes de perda de filtrado.



**UCA (Ultrasonic Cement Analyzer):**  
Utilizado nos testes de resistência compressiva (método não destrutivo)



**Autoclave do UCA (Ultrasonic Cement Analyzer)**



**Consistômetro Pressurizado:**  
Utilizado nos testes de espessamento e de estabilidade



**Prensa Hidráulica:**  
Utilizado nos testes de resistência compressiva (método destrutivo)



## 7.2 Figuras do Teste de Quebra de Géis



**Banho maria:**  
Utilizado nos testes de quebra do gel  
utilizado nas operações de fraturamento



**Teste de consistência do gel**