

# *Monografia de Graduação*

## **Biossorção de Cádmio utilizando o Aspergillus Niger**

**Edmilson Pinto da Silva**

**Natal, novembro de 2002**

**SILVA, Edmilson Pinto** - Biosorção de Cádmiio Utilizando o *Aspergillus Niger*. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Processos e Engenharia Ambiental, Natal/RN, Brasil.

**Orientadora:** Prof. Dr<sup>a</sup>. Márcia Maria Lima Duarte

**Co-orientadora:** Prof. Dr<sup>a</sup>. Gorete Ribeiro de Macedo

---

**RESUMO:** A Biosorção é uma propriedade que certos tipos de biomassa microbiana inativas ou mortas tem de se ligar a metais pesados a partir de soluções aquosas. A Biomassa exibe esta propriedade agindo como se fosse um trocador iônico de origem biológica. A estrutura da parede celular de certas algas, fungos e bactérias é o agente responsável por este fenômeno. Alguns tipos de biomassa são rejeitos da fermentação industrial (*Rhizopus* ou *Bacillus subtilis* ); outros são abundantes na natureza (*Sargassum* ou *Ecklonia* ), podendo ser facilmente coletadas nos oceanos. Estes tipos de biomassa servem como base para os processos de biosorção e podem acumular um excesso de 25% de seu peso seco em metais pesados tais como: Pb, Cd, U, Cu, Zn, Cr e outros.

Experimentos de sorção utilizando o fungo *Aspergillus Niger* para remoção de cádmio de águas de produção foram realizados para estudar os fatores que influenciam a biosorção deste metal. Os efeitos do pH, tempo, concentração de biomassa e concentração inicial do metal pesado na eficiência de biosorção metálica foram examinados.

---

**Palavras Chaves:-** Biosorção; cádmio e *Aspergillus Niger*.

**BANCA EXAMINADORA:**

Presidente:

Membros:

# ABSTRACT

Biosorption is a property of certain types of inactive, dead, microbial biomass to bind and concentrate heavy metals from even very dilute aqueous solutions. Biomass exhibits this property, acting just as a chemical substance, as an ion exchanger of biological origin. It is particularly the cell wall structure of certain algae, fungi and bacteria which was found responsible for this phenomenon.

Some of the biomass types come as a waste by-product of large-scale industrial fermentations (the mold *Rhizopus* or the bacterium *Bacillus subtilis* ). Other metal-binding biomass types, certain abundant seaweeds (particularly brown algae e.g. *Sargassum*, *Ecklonia*), can be readily collected from the oceans. These biomass types, serving as a basis for metal biosorption processes, can accumulate in excess of 25% of their dry weight in deposited heavy metals: Pb, Cd, U, Cu, Zn, even Cr and others.

Sorption experiments using the *Aspergillus Niger* fungus for cadmium removal were carried out to study the factors influencing and optimizing the biosorption of this metal. The effects of pH, time, biomass concentration, and initial concentration of the heavy metal on the rate of metallic biosorption were examined.

Esta monografia é dedicada:

A Deus, por ter me proporcionado a oportunidade de realizar e concluir este trabalho.

À minha mãe Francisca Maria da Conceição pelo apoio em todos os momentos sempre do meu lado durante a minha vida.

E a minha querida Iranete pela compreensão e apoio nos momentos difíceis.

# AGRADECIMENTOS

Às professoras Márcia e Gorete pela amizade, orientação e dedicação no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof. Afonso Avelino Dantas Neto, coordenador do PRH 14 que procurou aconselhar e criticar, sempre que fosse necessário.

À Empresa BJ Services do Brasil Ltda por permitir a realização do estágio supervisionado em seu laboratório de cimentação.

À Agência Nacional de Petróleo – ANP, por apoiar financeiramente a realização deste trabalho.

Aos amigos estudantes de Engenharia Química, que durante os anos de formação acadêmica estiveram sempre presentes durante as aulas e também nos laboratórios realizando e acompanhando experimentos.

## Índice

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	8
CAPÍTULO II - ASPECTOS TEÓRICOS E MÉTODOS DA LITERATURA.....	10
2.1. Os Metais Pesados.....	11
2.1.1. Efeitos à Saúde.....	12
2.1.2. Efeitos Ambientais .....	13
2.1.3. Efeitos na Irrigação.....	14
2.1.4. Fontes de metais pesados .....	14
2.1.4.1. Fontes Não-pontuais .....	14
2.1.4.2. Fontes pontuais .....	15
2.1.5. Técnicas Analíticas de Determinação de Metais Pesados: .....	16
2.1.5.1. Metais Totais .....	16
2.1.5.2. Determinação de Cádmio .....	16
2.1.5.3. Métodos de digestão .....	22
2.2. Biosorção .....	25
2.2.1. Importância da remoção de metais pesados.....	26
2.2.2. Remoção de metais pesados usando biosorventes .....	26
2.2.3. Mecanismo de Biosorção metálica:.....	29
CAPÍTULO III - METODOLOGIA EXPERIMENTAL .....	31
3.1. Materiais .....	32
3.2. Métodos .....	32
3.2.1. Caracterização físico-química da água de produção .....	32
3.2.2. Produção da Biomassa.....	33
3.2.3. Experimentos de biosorção em batelada.....	34
3.2.4. Determinação das variáveis de operação do processo de biosorção .....	35
3.2.4.1. Efeito do pH na biosorção.....	35
3.2.4.2. Cinética de biosorção .....	35
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
4.1. Análise Físico-Química da Água de produção .....	37
4.2. Influência do pH sobre a biosorção de cádmio pelo <i>Aspergillus Niger</i> .....	37
4.3. Análise da cinética de biosorção de cádmio pelo <i>Aspergillus Niger</i> .....	39
4.4. Influência da concentração da biomassa .....	40
4.5. Influência da concentração da solução sintética de cádmio .....	41
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES .....	42
CAPÍTULO VI - BIBLIOGRAFIA .....	43

## Lista de Figuras

Figura 1 - Exemplos de isotermas de (bio)sorção em função do pH da solução .....	28
Figura 2. Biosorção do cádmio por <i>Aspergillus Niger</i> em função do valor do pH.....	38
Figura 3. Cinética de Biosorção de cádmio pelo <i>Aspergillus niger</i> a diferentes valores de pH	39
Figura 4. Biosorção de cádmio pelo <i>Aspergillus Niger</i> em relação a concentração de biomassa. ....	40
Figura 5. Biosorção de cádmio pelo <i>Aspergillus Niger</i> em função da concentração inicial de cádmio .....	41

## Lista de Tabelas

Tabela 1 - Limite de detecção na determinação de cádmio por espectrometria de absorção atômica de chama.....	18
Tabela 2 - Limite de detecção na determinação de cádmio por espectrometria atômica de adsorção eletrotérmica.....	19
Tabela 3- Limite de detecção na determinação de cádmio por Método de Plasma de Acoplamento Indutivo (ICP) .....	21
Tabela 4. Resultados da Análise físico-química da Água de Produção .....	37

---

---

# CAPÍTULO I

## INTRODUÇÃO

---

---

As espécies metálicas liberadas no meio ambiente pelas atividades tecnológicas tendem a persistir indefinitivamente, acumulando-se na cadeia alimentar, gerando assim sérios riscos à saúde dos seres humanos e dos animais.

Os efeitos dos metais sobre o ecossistema varia consideravelmente, sendo de grande importância na saúde pública e de expressivo significado econômico e ambiental. Conseqüentemente, a preocupação ambiental dos empresários e consumidores vem crescendo, e as restrições legais sobre as emissões vêm se tornando cada vez mais rígidas, levando a uma necessidade do controle efetivo dessas emissões (Gadd, 1992).

Bactérias, fungos, leveduras e algas podem remover metais pesados e compostos radioativos a partir de soluções aquosas (Brierley, 1990; Volesky, 1994). A sorção e/ou complexação de metais dissolvidos baseados na atividade química da biomassa microbiana, conhecida como biosorção, fornece o fundamento para uma nova tecnologia na remoção e recuperação desses metais. Ela surge como uma alternativa potencialmente econômica neste tratamento, particularmente adequada para uma grande variedade de efluentes industriais.

A presente monografia foi desenvolvida no Programa de Recursos Humanos – PRH 14 da Agencia Nacional de Petróleo – ANP do Departamento de Engenharia Química – DEQ da Universidade Federal do Rio Grande do Norte – UFRN. Com isto, os objetivos seguidos foram:

1. Caracterização físico-química quanto ao teor de metais pesados na água de produção do campo de Canto do Amaro – Mossoró (RN);
2. Acompanhamento da produção da biomassa de *Aspergillus Niger*;
3. Testes de biosorção de metais pesados presentes em águas de poços de petróleo usando o *Aspergillus Niger*;
4. Experimentos de biosorção em batelada para estudar o efeito do pH, da concentração da biomassa e da concentração metálica na biosorção de cádmio, utilizando o *Aspergillus Niger* como biomassa.
5. Determinação da cinética de biosorção de Cd, da capacidade de biosorção e da eficiência.

Assim sendo, esta monografia mostra sua relevância na área de estudos de engenharia de processos e plantas de petróleo e gás natural e também por intentar um desenvolvimento tecnológico, abordando um tema ainda pouco explorado em nível nacional, mas de grande interesse da indústria de petróleo.

---

---

# CAPÍTULO II

## ASPECTOS TEÓRICOS E MÉTODOS DA LITERATURA

---

---

## 2.1. Os Metais Pesados

Os metais pesados são elementos que têm pesos atômicos entre 63,546 e 200,590 (Kennish, 1992), e uma gravidade específica maior que 4,0 (Connell et al., 1984). Os organismos vivos requerem traços de alguns metais pesados, incluindo o cobalto, o cobre, o ferro, o manganês, o molibdênio, o vanádio, o estrôncio, e o zinco. Níveis excessivos de metais essenciais, entretanto, podem ser prejudiciais ao organismo. Metais pesados não essenciais de interesse particular aos sistemas de água superficiais são cádmio, cromo, mercúrio, chumbo, arsênio, e antimônio (Kennish, 1992).

Todos os metais pesados existem nas águas superficiais nas fases coloidais, particulados e dissolvidos, embora as concentrações dissolvidas sejam geralmente baixas (Kennish, 1992). O metal coloidal e particulado pode ser encontrado: 1) em hidróxidos, em óxidos, em silicatos ou em sulfetos; ou 2) adsorvidos à argila, ao silicone ou à matéria orgânica. As formas solúveis são geralmente íons ou quelatos organometálicos não-ionizados ou complexos. A solubilidade dos traços de metais nas águas de superfície é controlada predominantemente pelo pH da água, pelo tipo e a concentração dos ligantes em que o metal poderia se adsorver e pelo estado de oxidação dos componentes minerais e do ambiente redox do sistema (Connell et al., 1984).

O comportamento dos metais em águas naturais é uma função da composição do sedimento do substrato, da composição suspensa do sedimento e da composição química da água. O sedimento composto de areia e siltes finos terá geralmente níveis mais elevados de metal adsorvido do que o quartzo, o feldspato e do que detritos ricos em carbonato. Os metais têm também uma afinidade elevada por ácidos húmicos, organo-argilas e óxidos revestidos com matéria orgânica (Connell et al., 1984).

A composição química da água controla a taxa de adsorção e de dessorção dos metais e do sedimento. A adsorção remove o metal da coluna de água e armazena o metal no substrato. A dessorção retorna o metal à coluna da água, onde a recirculação e a bioassimilação podem ocorrer. Os metais podem se dessorver do sedimento se a água sofrer aumento na salinidade, diminuição no potencial redox ou diminuição no pH.

**Aumento da salinidade:** Concentrações elevadas de sal aumentam a competição entre cátions e metais por sítios ligantes. Frequentemente os metais serão dirigidos para fora da água sobrejacente.

**Diminuição do potencial redox:** Uma diminuição do potencial redox, como é visto frequentemente sob condições deficientes de oxigênio, mudará a composição de complexos do metal e liberará os íons do metal na água sobrejacente.

**Diminuição do pH:** Um pH mais baixo aumenta a competição entre o metal e os íons de hidrogênio por sítios ligantes. Uma diminuição no pH pode também dissolver os complexos de metal carbonatado, liberando íons livres do metal na coluna de água (Connell et al., 1984).

Os metais pesados em sistemas de águas superficiais podem ser originados de fontes naturais ou antropogênicas. Atualmente, as entradas antropogênicas de metais excedem as entradas naturais. Os níveis de metais adicionais na água de superfície podem pôr em risco a saúde dos seres humanos e do ambiente.

### 2.1.1. Efeitos à Saúde

A ingestão de metais tais como chumbo (Pb), cádmio (Cd), mercúrio (Hg), arsênio (As), bário (Ba) e cromo (Cr), pode gerar grandes riscos à saúde humana. Traços de metais tais como o chumbo e o cádmio competirão com nutrientes essenciais de aparência similar, tais como o cálcio (Ca<sup>2+</sup>) e o zinco (Zn<sup>2+</sup>).

Devido às semelhanças de tamanho e de carga, o chumbo pode substituir o cálcio nos ossos.

As crianças são especialmente suscetíveis ao chumbo porque o desenvolvimento dos sistemas esqueléticos requerem níveis elevados de cálcio. O chumbo que é armazenado nos ossos não é prejudicial, mas se forem ingeridos elevados níveis de cálcio mais tarde, o chumbo nos ossos pode ser substituído pelo cálcio e mobilizado. Uma vez livre no sistema, o chumbo pode causar a nefrotoxicidade, o neurotoxicidade e a hipertensão.

O cádmio pode interferir na habilidade da metallothionein de regular as concentrações do zinco e do cobre no corpo. Metallothionein é uma proteína que se liga aos metais essenciais adicionais tornando-os indisponíveis. Quando o cádmio induz a atividade da metallothionein, ele se liga ao cobre e ao zinco, desregulando os níveis da homeostase (Kennish, 1992).

O mercúrio causa um grande risco aos seres humanos, especialmente na forma de metilmercúrio. Quando o mercúrio entra na água ele é frequentemente transformado por microorganismos na forma de metil tóxico do mercúrio.

Os sintomas do envenenamento agudo são faringites, gastroenterites, vômitos, nefrites, hepatites e colapso circulatório. O envenenamento crônico é geralmente um resultado da exposição industrial ou de uma dieta que consiste em peixes contaminados. O envenenamento crônico pode causar danos ao fígado, danos neurais e o teratogenesis (USEPA, 1987).

A ingestão de arsênio por meio da água ou alimentos contaminados pode causar intoxicação. Os sintomas são vômitos, diarreia e anormalidades cardíacas (Viessman e Martelo, 1985).

A presença de ânions abundantes do cromo na água é geralmente um resultado dos rejeitos industriais. Os efeitos adversos crônicos à saúde são respiratórios e dermatológicos (Viessman e Martelo, 1985).

### **2.1.2. Efeitos Ambientais**

Os organismos aquáticos podem adversamente ser afetados por metais pesados no ambiente. A toxicidade é, em maior parte, uma função da composição química da água e da composição do sedimento no sistema aquático.

Níveis de metais ligeiramente elevados em águas naturais podem causar os seguintes efeitos subletais em organismos aquáticos: 1) mudança histológica ou morfológica nos tecidos; 2) mudanças fisiológicas, tais como a supressão do crescimento e do desenvolvimento, desempenho deficiente na natação, mudança na circulação; 3) mudanças bioquímicas, tais como a atividade das enzimas e a química do sangue; 4) mudanças comportamentais e 5) mudanças na reprodução (Connell et al., 1984).

Muitos organismos podem regular as concentrações de metais em seus tecidos. Os peixes e os crustáceos podem excretar metais essenciais, tais como o cobre, zinco, e ferro. Alguns podem também excretar metais não essenciais, tais como o mercúrio e cádmio, embora isto ocorra menos frequentemente (Connell et al., 1984).

As pesquisas mostram que as plantas aquáticas e os bivalves não podem regular com sucesso a redução dos metais (Connell et al. 1984). Assim, os bivalves tendem a sofrer acumulação de metais em ambientes poluídos. Em sistemas de estuários, os bivalves servem frequentemente como organismos biomonitores em áreas suspeitas de poluição (Kennish, 1992). As águas de pesca devem ser interditadas se os níveis de metais tornarem o marisco inadequado para o consumo humano.

Em comparação com os peixes e invertebrados de águas frescas, as plantas aquáticas são igualmente mais ou menos sensíveis ao cádmio, cobre, chumbo, mercúrio,

níquel e zinco. Assim, o recurso de água deve ser controlado para a proteção dos peixes e dos invertebrados, a fim de assegurar a sobrevivência das plantas aquáticas (USEPA, 1987). As taxas de redução de metais variarão de acordo com o organismo e o metal em questão. O fitoplâncton e o zooplâncton assimilam frequentemente metais disponíveis rapidamente por causa de sua área de superfície elevada em relação ao volume. A habilidade dos peixes e dos invertebrados de adsorverem metais é na maior parte dependente das características físicas e químicas do metal (Kennish, 1992).

À exceção do mercúrio, pouca bioacumulação de metais foi observado nos organismos aquáticos (Kennish, 1992).

Os metais podem incorporar os sistemas de organismos aquáticos através de três modos principais:

1. Os íons livres do metal, que são absorvidos através da superfície respiratória (por exemplo, brônquios), são difundidos prontamente na circulação sanguínea.
2. Os íons livres do metal, que se adsorvem na superfície do corpo, são passivamente difundidas na circulação sanguínea.
3. Metais que são sorvidos nos alimentos e particulados podem ser ingeridos, assim como os íons livres podem ser ingeridos junto com a água (Connell et al., 1984).

### **2.1.3. Efeitos na Irrigação**

A água de irrigação pode transportar metais pesados dissolvidos aos campos agrícolas. Embora a maioria dos metais pesados não causem ameaça aos seres humanos através do consumo da colheita, o cádmio pode ser incorporado ao tecido da planta. A acumulação ocorre geralmente nas raízes da planta, mas pode também ocorrer em toda a planta (De Voogt et al., 1980).

### **2.1.4. Fontes de metais pesados**

#### **2.1.4.1. Fontes Não-pontuais**

Fontes não-pontuais são aquelas que se originam sobre uma área mais espalhada e pode ser mais difícil de reconhecer um ponto de partida definido. Fontes não-pontuais típicas incluem a agricultura, áreas urbanas e residenciais.

**a. Fontes não - pontuais naturais**

O desgaste químico e físico de rochas e de solos ígneos e metamórficos libera frequentemente metais pesados no sedimento e no ar. Outras contribuições incluem a decomposição dos detritos das plantas e animais, da precipitação ou da deposição atmosférica de partículas transportadas por via aérea de atividade vulcânica, da erosão do vento, das queimadas nas florestas etc. (Kennish, 1992).

**b. Fontes não - pontuais antropogênicas**

O rejeito superficial das operações de mineração geralmente tem um pH baixo e contém níveis elevados de metais, tais como ferro, manganês, zinco, cobre, níquel e cobalto. A queima de combustíveis fósseis polui a atmosfera com partículas de metais que eventualmente se depositam na superfície da terra.

**2.1.4.2. Fontes pontuais**

Fontes pontuais são aquelas facilmente identificáveis e que se descarregam na água através de um sistema tubular.

O efluente doméstico contém metais dos rejeitos metabólicos, da corrosão das tubulações de água e dos produtos de consumo. Os efluentes industriais e as lamas podem substancialmente contribuir à descarga do metal (Connell et al., 1984).

## **2.1.5. Técnicas Analíticas de Determinação de Metais Pesados:**

### **2.1.5.1. Metais Totais**

Inclui todos os metais, orgânicos e inorgânicos, dissolvidos e particulados (APHA, 1992). A maioria das amostras requerem a digestão antes da análise para reduzir a interferência da matéria orgânica e converter o metal a uma forma que possa ser analisado diretamente por espectroscopia de absorção atômica/molecular ou espectroscopia indutiva acoplada de plasma.

#### **Espectrometria de absorção atômica**

Os requisitos para se determinar metais por espectrometria de absorção atômica variam com o metal e com a concentração que se quer determinar.

A amostra deve ser incolor, transparente, inodora, monofásica, e ter turbidez < 1 UNT (unidade de turbidez). De qualquer forma, a amostra deve ser primeiro digerida (vide seção 3.6).

### **2.1.5.2. Determinação de Cádmio**

O cádmio é comumente determinado por espectroscopia de absorção atômica de chama, espectrometria atômica de adsorção eletrotérmica, método indutivo acoplado de plasma ou pelo método da ditizona.

#### **Espectrometria de Absorção Atômica de chama**

A amostra é aspirada a uma chama e é atomizada. A quantidade de luz emitida é medida.

#### **Padrões**

Deve-se preparar soluções padrões de concentrações conhecidas do metal em água com uma matriz similar à da amostra.

Na determinação do cádmio por espectrometria de absorção direta de chama devem ser utilizados os seguintes instrumentos/reagentes:

### **Instrumentos**

- ✓ Espectrômetro de absorção atômica
- ✓ Queimador
- ✓ Registrador analógico ou digital
- ✓ Lâmpadas de cátodo ocas
- ✓ Válvulas redutoras de pressão
- ✓ Dreno

### **Reagentes**

- ✓ Ar puro e seco
- ✓ Acetileno
- ✓ Água livre de metais
- ✓ Solução de cálcio
- ✓ Ácido clorídrico
- ✓ Solução de lantânio
- ✓ Peróxido de hidrogênio
- ✓ Ácido nítrico
- ✓ Água régia
- ✓ Solução padrão de cádmio

### **Limites de Detecção**

A escala de detecção pode ser estendida: 1) para baixo, pela expansão da escala ou integrando o sinal da absorção sobre um tempo longo e 2) para cima, pela diluição da amostra, usando um comprimento de onda menos-sensível, girando o cabeçote do queimador ou linearizando a curva de calibração a concentrações elevadas.

A Tabela 1 mostra os intervalos de concentração que podem ser medidos com a atomização convencional.

**Tabela 1 - Limite de detecção na determinação de cádmio por espectrometria de absorção atômica de chama**

Metal	Comprimento De onda nm	Gases da chama	Limite de detecção mg/l	Sensibilidade mg/l	Faixa ótima mg/l
Cd	228,8	ar-acetileno	0,002	0,025	0,05-2,0

### **Interferências**

Interferências químicas de absorção pelos átomos que são ligados em combinação molecular pela chama.

### **Espectrometria Atômica de adsorção Eletrotérmica**

O elevado calor de uma fornalha de grafita atomiza o elemento que se deseja determinar em uma atmosfera inerte.

Na determinação do cádmio por espectrometria de adsorção eletrotérmica devem ser utilizados os seguintes instrumentos/reagentes:

### **Instrumentos**

- ✓ Espectrômetro de absorção atômica
- ✓ Lâmpadas fonte
- ✓ Fornalha de grafita
- ✓ Registrador analógico ou digital
- ✓ Distribuidores da amostra
- ✓ Dreno
- ✓ Dispositivo refrigerador
- ✓ Dispositivo de filtro de membrana

## Reagentes

- ✓ Água livre de metais
- ✓ Ácido clorídrico
- ✓ Ácido nítrico
- ✓ Modificadores de matriz
- 1- Nitrato de amônio
- 2- Fosfato de amônio
- 3- Nitrato de cálcio
- 4- Nitrato de níquel
- 5- Ácido fosfórico
- ✓ Solução reserva de metais
- ✓ Resina quelante
- ✓ Água do mar livre de metais

## Limites de detecção

Usa-se um volume de amostra maior ou reduz-se a taxa de fluxo do gás da remoção para aumentar a sensibilidade.

A Tabela 2 mostra os intervalos de concentração que podem ser medidos com a espectrometria atômica de adsorção eletrotérmica.

**Tabela 2 - Limite de detecção na determinação de cádmio por espectrometria atômica de adsorção eletrotérmica**

Metal	Comprimento de onda nm	Limite de detecção $\mu\text{g/l}$	Faixa ótima $\mu\text{g/l}$
Cd	228,8	0,1	0,5-10,0

## Interferências

Interferências espectrais e não espectrais físicas e químicas.

### **Método de Plasma de Acoplamento Indutivo (ICP)**

Ionização de uma corrente de gás argônio por uma frequência de rádio oscilante a 27,1 MHz. A alta temperatura dissocia as moléculas, criando espectros de emissão do íon.

Na determinação do cádmio por espectrometria de adsorção eletrotérmica devem ser utilizados os seguintes instrumentos/reagentes:

#### **Instrumentos**

- ✓ Fonte de ICP
- ✓ Espectrômetro

#### **Reagentes**

- ✓ Ácido clorídrico
- ✓ Ácido nítrico concentrado
- ✓ Ácido nítrico
- ✓ Solução padrão de cádmio de reserva
- ✓ Padrões para calibração
- ✓ Branco para calibração
- ✓ Branco do método
- ✓ Padrão de controle de qualidade do instrumento
- ✓ Amostra de controle de qualidade do instrumento
- ✓ Amostra de controle de qualidade do método
- ✓ Argônio

A Tabela 3 mostra os intervalos de concentração que podem ser medidos com o método de plasma de acoplamento indutivo (ICP).

**Tabela 3- Limite de detecção na determinação de cádmio por Método de Plasma de Acoplamento Indutivo (ICP)**

Metal	Comprimento de onda nm	Limite de Detecção estimado µg/l	Comprimento de onda alternativo nm	Concentração de calibração mg/l	Concentração Limite superior mg/l
Cd	226,50	4,0	214,40	2,0	50,0

### **Interferências**

Interferência espectral das emissões de luz que se originam em outra parte (à exceção da fonte). Interferência física devido a mudanças na tensão superficial e na viscosidade da amostra.

### **Método da Ditizona**

Os íons de cádmio reagem em condições adequadas com a ditizona para formar uma cor rosa a roxo que pode ser extraída com clorofórmio (CHCl<sub>3</sub>). Os extratos são medidos fotometricamente e a concentração de cádmio é determinada a partir de uma curva de calibração preparada com uma solução padrão de cádmio.

Na determinação do cádmio por espectrometria de adsorção eletrotérmica devem ser utilizados os seguintes instrumentos/reagentes:

### **Instrumentos**

- ✓ Espectrofotômetro ou fotômetro de filtro
- ✓ Misturador
- ✓ Vidraria

### **Reagentes**

- ✓ Água livre de cádmio
- ✓ Solução de cádmio de reserva
- ✓ Solução padrão de cádmio
- ✓ Solução de tartarato de sódio

- ✓ Soluções de cianeto de potássio - hidróxido de sódio
- ✓ Solução de cloridrato de hidroxilamina
- ✓ Solução de ditizona de reserva
- ✓ Solução de ditizona de trabalho
- ✓ Clorofórmio
- ✓ Solução de ácido tartárico
- ✓ Ácido clorídrico
- ✓ Solução de indicador azul de timol
- ✓ Hidróxido de sódio

### **Limites de Detecção**

O limite de detecção por este método é de 0.5 µg/l de Cd em aproximadamente 15 mL do volume final com um trajeto luminoso de 2 cm.

### **Interferências**

As concentrações de íons metálicos encontrados na água não interferem na detecção por este método, não ser concentrações de chumbo maiores do que 6 mg/l, concentrações de zinco maiores do que 3 mg/l ou concentrações de cobre maiores do que 1 mg/l.

A preparação dos reagentes/amostras deve ser feita conforme estabelecido nas normas vigentes (1).

#### **2.1.5.3. Métodos de digestão**

Com o objetivo de reduzir a interferência da matéria orgânica e converter o metal associado às partículas de forma que possa ser determinado por espectrometria de absorção atômica ou espectroscopia de plasma de acoplamento indutivo, utiliza-se uma das seguintes técnicas de digestão:

### **Digestão por ácido nítrico**

#### **Instrumentos**

- ✓ Placa quente
- ✓ Erlenmeyer de 125 mL lavados com ácido e enxutos com água.

#### **Reagente**

- ✓ Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado

A digestão estará completa quando a solução é límpida ou de cor clara.

### **Digestão por ácido nítrico – ácido clorídrico**

#### **Instrumentos**

- ✓ Placa quente
- ✓ Erlenmeyer de 125 mL lavados com ácido e enxutos com água.

#### **Reagentes**

- ✓ Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado
- ✓ Ácido clorídrico, 50%

A digestão estará completa quando o digestante apresentar cor clara.

### **Digestão por ácido nítrico – ácido sulfúrico**

#### **Instrumentos**

- ✓ Placa quente
- ✓ Erlenmeyer de 125 mL lavados com ácido e enxutos com água.

**Reagentes**

- ✓ Solução de indicador alaranjado de metila
- ✓ Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado
- ✓ Ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentrado

A digestão estará completa quando a solução estiver límpida.

**Digestão por ácido nítrico – ácido perclórico****Instrumentos**

- ✓ Placa quente
- ✓ Erlenmeyer de 125 mL lavados com ácido e enxutos com água
- ✓ Hastes
- ✓ Garras protetoras

**Reagentes**

- ✓ Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado
- ✓ Ácido perclórico (HClO<sub>4</sub>)
- ✓ Solução aquosa de indicador alaranjado de metila
- ✓ Solução de acetato de amônio

A digestão estará completa quando a solução estiver límpida e surgirem emanações brancas de HClO<sub>4</sub>.

## **Digestão por ácido nítrico - ácido perclórico - ácido fluorídrico**

### **Instrumentos**

- ✓ Placa quente
- ✓ Erlenmeyer de 250 mL lavados com ácido e enxutos com água

### **Reagentes**

- ✓ Ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>) concentrado e 50%
- ✓ Ácido perclórico (HNO<sub>4</sub>)
- ✓ Ácido fluorídrico (HF), 48 a 51%

A digestão estará completa quando a solução estiver límpida e surgirem emanações brancas de HClO<sub>4</sub>.

Os procedimentos que devem ser seguidos para a digestão/análise das amostras devem ser seguidos conforme estabelecido nas normas vigentes (1).

## **2.2. Biosorção**

A Biosorção é uma propriedade que certos tipos de biomassa inativas, mortas têm de se ligar e concentrar metais pesados a partir de soluções aquosas diluídas. A Biomassa exibe esta propriedade agindo como se fosse uma substância química, ou seja, como se fosse um trocador iônico de origem biológica. É particularmente a estrutura da parede celular de certas algas, fungos e bactérias o agente responsável por este fenômeno. Por outro lado, a bioacumulação pelas células vivas é o fenômeno oposto a biosorção.

Inúmeros tipos de biomassa são extremamente efetivos na concentração de metais pesados, alguns dos quais são oriundos da fermentação industrial em larga escala (Rhizopus, Bacillus subtilis) e algas marinhas (Sargassum, Ecklonia). Esses tipos de biomassa podem acumular um excesso de 25% do seu próprio peso em metais pesados, tais como Pb, Cd, U, Cu, Zn, Cr e outros.

### **2.2.1. Importância da remoção de metais pesados**

Sem nenhuma dúvida, a maior demanda para a remoção metálica vem da necessidade de se imobilizar os metais oriundos das atividades humanas e tecnológicas. Tem sido estabelecido que os metais pesados particularmente dissolvidos que se acumulam no ambiente geram sérios perigos aos seres vivos. Eles se acumulam nos tecidos vivos ao longo da cadeia alimentar que tem em seu topo os seres humanos. O perigo então se multiplica. Assim, há uma necessidade de se controlar as emissões de metais pesados no ambiente.

#### **Pressões Ambientais**

Leis mais rígidas com respeito às descargas de metal estão sendo criadas particularmente para países industrializados;

Toxicologia de metais pesados confirma seus impactos perigosos.

As tecnologias atualmente praticadas para remoção de metais pesados de efluentes industriais parecem ser inadequadas e caras. Elas criam freqüentemente problemas secundários com o lodo impregnado com o metal.

### **2.2.2. Remoção de metais pesados usando biosorventes**

A utilização de biosorventes na remoção de metais pesados se justifica pelos seguintes fatores:

1. Desempenho competitivo;
2. Seletividade do metal pesado;
3. Baixo Custo
4. Capacidade de regeneração;
5. Aparelhagem conhecida;
6. Não há geração de lodo;
7. Possibilidade de recuperação do metal;

Os metais pesados necessitam de um pré-tratamento para serem melhor removidos, etapa que possibilita a diminuição dos custos.

A biosorção usa como matérias-primas biomassas que são ou abundantes (algas) ou rejeitos de outras operações industriais (fermentação).

O desempenho da sorção metálica de certos tipos de biomassa pode ser mais seletivo para alguns metais pesados. Isso depende dos seguintes fatores:

1. o tipo de biomassa;
2. a mistura na solução;
3. o tipo de preparação da biomassa;
4. o ambiente físico-químico.

O processo de biosorção metálica pode apresentar um desempenho comparável aos processos mais usados comercialmente, tal como a troca iônica. Efluentes na ordem de ppb (mg/L) de metal residual podem ser alcançados.

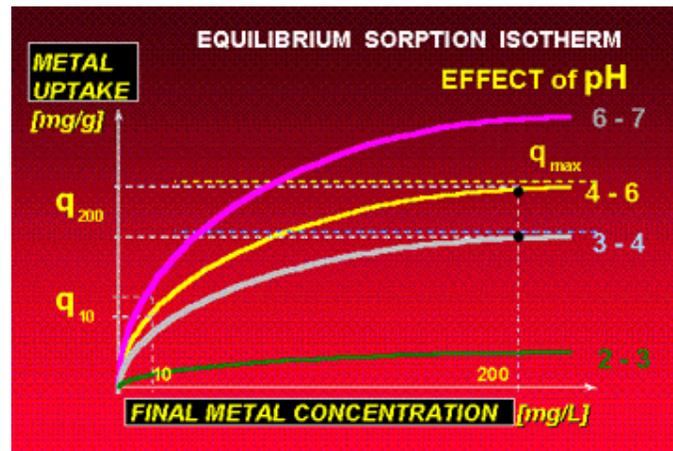
Além do mais, enquanto as resinas de troca iônica comerciais são bastante caras, os biosorventes tem seus preços na ordem 10% do valor das resinas de troca iônica.

Há dois aspectos a serem considerados em um empreendimento de biosorção:

1. produtos: família nova de biosorventes;
2. tarefas envolvidas;
3. avaliação do efluente;
4. avaliação da aplicabilidade da biosorção;
5. desenvolvimento de um tratamento particular;
6. projeto e construção da planta;
7. operação eventual e processo de tratamento do efluente;
8. recuperação do metal para revenda/reutilização.

Experimentos de sorção de equilíbrio feitos em batelada são usados para avaliar a adequabilidade da biomassa na remoção do metal. Esses experimentos geralmente seguem a seguinte metodologia:

1. Contato da biomassa com a solução metálica sob temperatura e agitação controladas;
2. Controle do pH,
3. Medição da concentração residual de equilíbrio(Cf),
4. Cálculo da taxa de remoção(q);
5. Construção da isoterma de biosorção.



**Figura 1 - Exemplos de isotermas de (bio)sorção em função do pH da solução**

A possibilidade de regeneração do biosorvente carregado é de crucial importância para manter baixos os custos do processo e possibilitar a recuperação dos metais extraídos da fase líquida. Os metais depositados são lavados (dessorvidos) e o biosorvente regenerado para mais um ciclo de aplicação.

A dessorção e a regeneração do sorvente pode requerer o uso de diferentes metodologias. A seleção da solução regeneradora é o primeiro passo. Diferentes afinidades dos íons metálicos por biosorventes resulta em certos graus de seletividade metálica na remoção. Analogamente, uma outra seletividade pode ser atingida pela operação de dessorção/eluição que pode também servir como um meio de separar os metais uns dos outros se desejável.

A razão de concentração (RC) é usada para avaliar a efetividade global da concentração do processo de sorção/dessorção e é definida como:

$$RC = \frac{\text{concentração do metal eluído}}{\text{concentração do metal alimentado}} \quad (1)$$

Obviamente, quanto maior o RC melhor é a performance global do processo de sorção, tornando mais provável a recuperação do metal.

### **2.2.3. Mecanismo de Biosorção metálica:**

Os estudos de adsorção e dessorção invariavelmente levam à informação sobre o mecanismo de biosorção metálica, ou seja, como o metal se liga ao biosorvente. Esse conhecimento é essencial para o entendimento do processo de biosorção e serve como base para as considerações estequiométricas que constituem o fundamento da modelagem matemática do processo.

Vários mecanismos de ligação metálica tem sido postulados para a biosorção, tais como:

1. Quimissorção por troca iônica, complexação, coordenação, quelação;
2. Adsorção física;
3. Microprecipitação.

Há também possíveis reações de oxidação/redução acontecendo no biosorvente.

Devido à complexidade dos biomateriais usados é possível que pelo menos alguns desses mecanismos estejam agindo simultaneamente em graus variados dependendo do biosorvente e da solução.

Quando os mecanismos de interação metal-biomassa são razoavelmente entendidos surge a possibilidade de:

1. Otimizar o processo de biosorção a nível molecular;
2. Manipular as propriedades da biosorção com a biomassa em crescimento;
3. Desenvolver materiais sorventes economicamente atrativos;
4. Simplificar e efetivamente analisar o processo;
5. Ativar biomateriais de baixo potencial biosorvente

### **Modelagem**

A modelagem matemática e a simulação computacional da biosorção oferece uma poderosa ferramenta para várias tarefas em diferentes níveis. Ela é essencial para o projeto do processo e sua otimização. Esta tarefa deve predizer o desempenho da biomassa sob diferentes condições. A simulação computacional pode então substituir diversos experimentos tediosos e dispendiosos.

## **Granulação**

O último ponto a ser desenvolvido sobre a biosorção é a granulação dos materiais biosorventes.

A configuração mais efetiva de um processo de sorção ocorre em um reator/contactador de leito fixo. O leito de sorção deve ser poroso para permitir que o líquido flua através dele com uma resistência mínima, mas permitindo a máxima transferência de massa para as partículas. Para uma queda de pressão razoável através do leito é necessário uma faixa de tamanho entre 0,7 a 1,5 mm.

---

---

# **CAPÍTULO III**

## **METODOLOGIA EXPERIMENTAL**

---

---

### 3.1. Materiais

Foram utilizados os seguintes materiais:

- Espectrômetro de absorção atômica;
- Autoclave vertical;
- Frascos erlenmeyer de 250 mL;
- Solução Tween 20;
- Shaker;
- *Aspergillus Niger*;
- Tubos de ensaio;
- Algodão;
- Gaze;
- Alça de platina;
- Bico de bunsen;
- Pérolas de vidro;
- HCl;
- Bomba de vacuo;
- NaOH;
- HNO<sub>3</sub>;
- Água deionizada;
- pHmetro;
- Estufa;
- Cádmio metálico;
- Membrana de acetato de celulose 0,47 µm.

### 3.2. Métodos

#### 3.2.1. Caracterização físico-química da água de produção

Na caracterização físico-química da água de produção, os metais pesados foram determinados com o auxílio de um espectrômetro de absorção atômica (EAA).

### 3.2.2. Produção da Biomassa

Neste trabalho foi utilizado uma linhagem de *Aspergillus Niger*, pertencente à Coleção de Culturas do Departamento de Antibióticos da Universidade Federal de Pernambuco.

A linhagem de *Aspergillus Niger*, crescida em meio SAB (Sabouraud Dextrose Agar), foi repicada em tubos de ensaio esterilizados, contendo 5 mL de meio SAB. Incubou-se em estufa, a 25 °C, por sete dias para aumentar o número de esporos do fungo. Após decorrido este período, os tubos foram lacrados e armazenados sob refrigeração. Tomou-se frascos erlenmeyer de 250 mL de capacidade, contendo 100 mL de meio de manutenção (SAB). Estes frascos foram fechados com rodilhão de algodão e gaze e em seguida esterilizados em autoclave a 120 °C por 30 minutos. Após a esterilização, os frascos foram dispostos de forma inclinada até atingir à temperatura ambiente. Transferiu-se os esporos até então nos tubos de ensaio para os frascos contendo o meio SAB. Esta transferência foi realizada espalhando-se os esporos de *Aspergillus Niger* em toda a superfície do meio sólido com o auxílio de uma alça de platina flambada em bico de Bunsen.

Estes frascos foram incubados a 25 °C por um período de no mínimo 5 dias e de no máximo 15 dias.

Após o período de incubação, adicionou-se aos frascos contendo a cultura já esporulada, 50 mL de solução de agente tensoativo (solução de Tween 20) e, juntamente com o agente tensoativo, pérolas de vidro.

Após esta adição, os frascos foram agitados levemente, até que a grande maioria dos esporos tivesse sido suspensa. Esta suspensão foi utilizada como inóculo para cultivo do microrganismo.

A biomassa fúngica foi cultivada em um meio líquido utilizando um incubador rotativo. A suspensão de esporos, foi transferida para frascos erlenmeyer de 250 mL contendo 100 mL de meio de crescimento.

O pH do meio de crescimento foi ajustado para 5, utilizando HCl 1 N. É importante ressaltar que todo o material utilizado neste trabalho foi previamente esterilizado a 120 °C durante 30 minutos.

Uma vez inoculados, os frascos foram agitados a 125 rpm por cinco dias a 25 °C. A biomassa foi coletada por filtração a vácuo e aquecida em uma solução de NaOH 0.5 N por 15 minutos para gerar sítios ativos e aumentar a capacidade de biosorção (Kapoor, Viraraghavan, 1998) e então lavada com água deionizada até que o pH da solução de

lavagem estivesse próximo do neutro (7.0 – 7.2). Depois de lavada, a biomassa foi seca a 60 °C por 16 horas e pulverizada para ser utilizada nos testes de biosorção em batelada.

Das experiências dos pesquisadores (Volesky e Holan, 1995), sabe-se que existe um grupo de variáveis que afetam a biosorção do metal pesado. Algumas destas são: pH, concentração da biomassa, concentração inicial do metal pesado, tempo de reação e a interação entre elas. O efeito destas variáveis e suas interações no processo de biosorção do cádmio metálico foram estudados neste trabalho.

### 3.2.3. Experimentos de biosorção em batelada

Experimentos de biosorção em batelada foram realizados separadamente para estudar o efeito do pH, tempo, quantidade de biomassa e concentração inicial do metal pesado na remoção do cádmio metálico. Soluções estoque do metal (100 mg/L) foram preparadas utilizando cádmio metálico (99,99%, MERCK ). Foram utilizadas soluções de hidróxido de sódio e ácido nítrico para ajustar o pH no valor desejado. As concentrações do metal pesadas foram determinadas a partir de um espectrofotômetro de absorção atômica. Todos os experimentos de biosorção foram realizados em frascos erlenmeyer de 250 mL, contendo 75 mL de solução de cádmio e agitados a 125 rpm em um shaker rotacional à temperatura de 25 °C (Kapoor, Viraraghavan e Cullimore, 1998). Todos os experimentos foram realizados em duplicata e valores médios foram utilizados como resultados.

A quantidade de íon metálico (mg) biosorvido por g (peso seco) da biomassa e a eficiência de biosorção foram calculadas utilizando as equações 2 e 3, respectivamente:

$$q = \left( \frac{C_i - C_f}{m} \right) V$$

$$E = \left( \frac{C_i - C_f}{C_i} \right)$$

Onde:

q é a quantidade de metal biosorvido por g de biomassa ou capacidade de biosorção;

$C_i$  é a concentração inicial do íon metálico, mg L<sup>-1</sup>;

$C_f$  é a concentração final ou de equilíbrio do íon metálico, mg L<sup>-1</sup>;

m é a massa do biosorvente na mistura reacional, g;

V é o volume da mistura reacional, L;

E é a eficiência de biosorção (%).

### **3.2.4. Determinação das variáveis de operação do processo de biosorção**

#### **3.2.4.1. Efeito do pH na biosorção**

Valores do pH da solução metálica (75 mL) foram ajustados para 2,0 e incrementados de 0,5 unidades entre 2,5 e 6,5. As soluções do metal foram colocadas em contato com a biomassa (0,1 g) por 15 horas em um shaker rotacional. O pH da mistura reacional não foi controlado depois do início dos experimentos. O pH final da mistura reacional foi medido e a amostra foi filtrada a vácuo através de uma membrana de acetato de celulose de 0,47  $\mu\text{m}$ . Amostras do filtrado foram utilizadas para análise da concentração do metal dissolvido. Com os resultados obtidos construiu-se um gráfico do pH versus eficiência de biosorção e determinar a faixa de pH que produziu uma maior eficiência na remoção do metal pesado.

#### **3.2.4.2. Cinética de biosorção**

A avaliação da cinética de biosorção do cádmio pela biomassa de *Aspergillus Niger* foi realizada em frascos erlenmeyer de 250 mL, contendo 75 mL da solução de cádmio e cerca de 0,1 g de biomassa. A biomassa foi colocada em contato com a solução metálica e agitada em um shaker rotacional. Amostras da solução de cádmio foram retiradas em diferentes intervalos de tempo, filtradas a vácuo através de uma membrana de acetato de celulose de 0,47  $\mu\text{m}$  e analisadas em relação à concentração de cádmio em espectrômetro de absorção atômica.

---

---

# CAPÍTULO IV

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

---

#### 4.1. Análise Físico-Química da Água de produção

Os resultados da análise físico-química da água de produção em relação aos principais metais pesados são mostrados na Tabela 4.

**Tabela 4. Resultados da Análise físico-química da Água de Produção**

Parâmetro	Unidade	Limite Aceitável (Resolução CONAMA 20)		Resultados
		Artigo N°4	Artigo N°21	
pH	-	6,0/9,0	5,0/9,0	7,42 @ 17,0
Cádmio	mg/L	0,001	0,2	<0,01
Chumbo	mg/L	0,03	0,5	0,01
Cobre	mg/L	0,02	1,0	<0,01
Cromo	mg/L	0,5	2,0	<0,01
Ferro Solúvel	mg/L	0,3	15,0	0,5
Mercúrio	mg/L	0,0002	0,01	<0,0002
Prata	mg/L	0,01	0,1	<0,01
Zinco	mg/L	0,18	5,0	<0,01

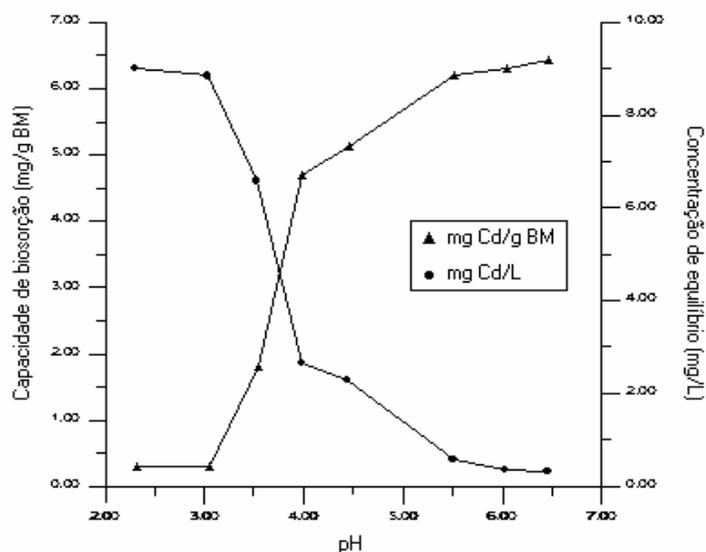
De acordo com os resultados obtidos, foi verificado que o cádmio e o ferro solúvel apresentaram concentrações acima do permitido no artigo N° 4 da resolução 20 do CONAMA que dispõe sobre águas para irrigação, recreação, criação de peixes e consumo após tratamento primário. O metal cádmio foi escolhido para os testes de biosorção. Como a precisão do Espectrômetro de Absorção Atômica disponível no Laboratório de Análises do Departamento de Engenharia Química da UFRN, não detectou concentrações a nível do artigo N°4 do CONAMA 20, simulações com soluções sintéticas de concentrações na faixa de 0,2 a 3 mg/L do metal cádmio foram realizadas para verificar a eficiência da biosorção de cádmio pelo *Aspergillus Niger*.

#### 4.2. Influência do pH sobre a biosorção de cádmio pelo *Aspergillus Niger*

O pH da solução aquosa é um importante parâmetro controlador em processos de biosorção de íons metálicos. A influência da concentração de íons hidrogênio na biosorção de cádmio foi analisada tratando-se o *Aspergillus Niger* com uma solução de NaOH 0,05 N por meio de testes em batelada utilizando um incubador rotativo (Shaker).

Nos experimentos de biosorção em batelada variou-se o pH entre 2 e 6,5 e a concentração da solução sintética de cádmio foi mantida constante (9 mg/L) a uma

temperatura de 25 °C e uma velocidade de agitação de 125 rpm. A Figura 2 apresenta o efeito do pH sobre a biosorção do cádmio pela biomassa de *Aspergillus Niger*.



**Figura 2. Biosorção do cádmio por *Aspergillus Niger* em função do valor do pH**

A partir dos resultados obtidos observou-se que pouca ou nenhuma biosorção do cádmio metálico ocorreu para valores de pH menor que 3,0. A capacidade de remoção do metal pesado aumentou rapidamente com o aumento do pH entre 3,0 e 4,0 e, a partir de pH 4,0, a capacidade de biosorção continuou a aumentar, mas de forma bem menos pronunciada. Este fato pode ser explicado pelo aumento da densidade de carga negativa na superfície da célula causando a desprotonação dos sítios ligantes da célula e o aumento da sua capacidade de biosorção. Verificou-se que o pH desempenhou um papel importante no processo de sorção. Para o *Aspergillus Niger*, a biosorção ótima (mg de Cd/g de biomassa) e uma baixa concentração de equilíbrio (mg de Cd/L) foram alcançadas numa faixa de pH entre 4,0 e 5,5.

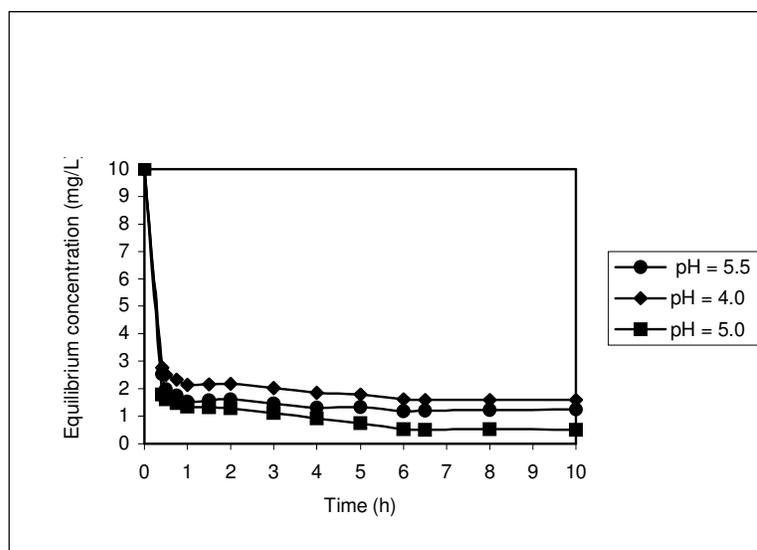
Um teste com pH 7,0 (a 25 °C) foi realizado, sendo observada a existência de um precipitado de cádmio quando as soluções foram filtradas. Além disso, a análise de um frasco utilizado como controle (sem a presença de biosorvente) revelou que houve redução na concentração de cádmio entre o início e o fim do experimento.

Esta dependência do pH observada na Figura 2 pode ser explicada por uma competição dos íons metálicos e dos prótons pelos mesmos sítios de ligação, uma vez que nesta faixa de pH o cádmio apresenta-se como um cátion, podendo ligar-se a uma superfície negativamente carregada. Isto explica os resultados obtidos, em que as melhores capacidades de sorção foram verificadas para valores altos do pH. Este fato pode ser usado na prática para

regeneração do metal pesado carregado pela biomassa através da dessorção dos íons metálicos adsorvidos num pH abaixo de 2.

### 4.3. Análise da cinética de biosorção de cádmio pelo *Aspergillus Niger*

Os estudos cinéticos do processo de remoção de cádmio pelo *Aspergillus niger* foram realizados com o propósito de observar a evolução da biosorção até que o sistema atinja o equilíbrio. A biosorção de cádmio em relação ao tempo a diferentes valores de pH é mostrada na Figura 2.

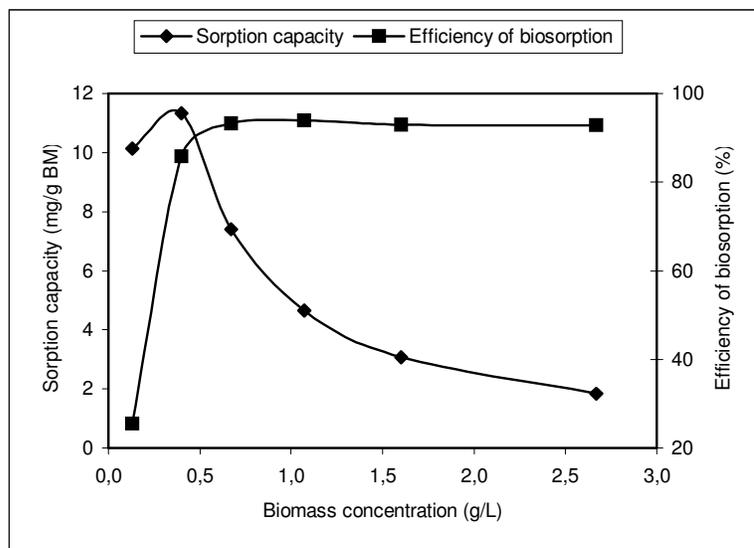


**Figura 3. Cinética de Biosorção de cádmio pelo *Aspergillus niger* a diferentes valores de pH**

A concentração de cádmio diminuiu com o passar do tempo até atingir o equilíbrio após 6 h a pH 4,0, 5,0 e 5,5. Os gráficos mostraram que a cinética de biosorção do cádmio consistiu de duas fases: um rápido crescimento inicial onde a biosorção foi significativamente rápida (1/2 h) até atingir o equilíbrio (6 h) e uma segunda fase mais lenta em que a biosorção total do metal não foi significativa (após 6 h).

#### 4.4. Influência da concentração da biomassa

A influência da concentração da biomassa no processo de remoção de cádmio pelo *Aspegillus Niger* foi realizada com o propósito de observar o efeito deste parâmetro na biosorção metálica. Os resultados obtidos por estes experimentos são mostrados na Figura 4.



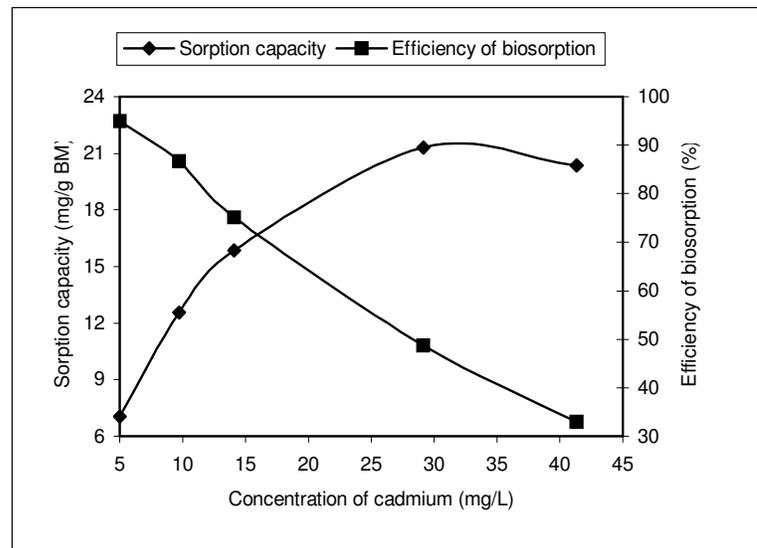
**Figura 4. Biosorção de cádmio pelo *Aspegillus Niger* em relação a concentração de biomassa.**

A concentração da biomassa é um importante parâmetro para a eficiência e a capacidade de biosorção. Quando houve um aumento na concentração da biomassa, houve também um aumento na eficiência e uma diminuição na capacidade de biosorção.

Verificou-se que a eficiência é baixa para baixas concentrações de biomassa (0,2 g/L), porém aumenta mais de 8 % na concentração de 0,7 g/L e permanece praticamente inalterada para concentrações superiores a 0,5 g/L.

#### 4.5. Influência da concentração da solução sintética de cádmio

A influência da concentração da solução sintética de cádmio no processo de remoção de cádmio pelo *Aspergillus niger* a valores fixos de pH e concentração de biomassa de (5,5 e 0,7 g/L) foi realizada com o propósito de observar o efeito deste parâmetro na biosorção metálica. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 5.



**Figura 5. Biosorção de cádmio pelo *Aspergillus Niger* em função da concentração inicial de cádmio**

Os resultados mostraram que aumentando a concentração inicial do metal, a capacidade de biosorção aumentou até em torno de 30 mg/L, e diminuiu a partir deste ponto. A eficiência de biosorção diminuiu com o aumento da concentração inicial de cádmio. Portanto, para se obter maiores eficiências na remoção de metais pesados é necessário manter concentrações baixas do metal pesado no efluente.

---

---

# CAPÍTULO V

## CONCLUSÕES

---

---

O presente estudo demonstrou que a remoção de cádmio de soluções aquosas pode ser realizada efetivamente utilizando o *Aspergillus niger*.

O pH desempenhou um papel importante no processo de sorção. Para o *Aspergillus Niger*, a biosorção ótima (mg de Cd/g de biomassa) e uma baixa concentração de equilíbrio (mg de Cd/L) foram alcançadas numa faixa de pH entre 4,0 e 5,5.

A cinética de biosorção do cádmio consistiu de duas fases: um rápido crescimento inicial onde a biosorção foi significativamente rápida (1/2 h) até atingir o equilíbrio (6 h) e uma segunda fase mais lenta em que a biosorção total do metal não foi significativa (após 6 h).

Quando houve um aumento na concentração da biomassa, houve também um aumento na eficiência e uma diminuição na capacidade de biosorção. Verificou-se que a eficiência de biosorção é baixa para baixas concentrações de biomassa (0,2 g/L), porém aumenta mais de 8 % na concentração de 0,7 g/L e permanece praticamente inalterada para concentrações superiores a 0,5 g/L.

A capacidade de biosorção aumentou com o aumento da concentração inicial do metal até em torno de 30 mg/L, e diminuiu a partir deste ponto. A eficiência de biosorção diminuiu com o aumento da concentração inicial de cádmio. Portanto, para se obter maiores eficiências na remoção de metais pesados é necessário manter concentrações baixas do metal pesado no efluente.

---

---

# CAPÍTULO VI

## BIBLIOGRAFIA

---

---

Agência Nacional de Petróleo. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>>. Acesso em abril de 2001.

APHA-AWWA-WPCF. (1989). Métodos Normalizados para el Analisis de Aguas Potables y Residuales. Diaz de Santos ed.

Bakkaloglu, I., et al (1998). Screening of various Types Biomass for Removal and Recovery of Heavy Metals (Zn, Cu, Ni) by Biosorption, Sedimentation and Desorption. Water Science Technology, vol.38, nº6 pp 269-277.

Brierley, C. L. (1990). Bioremediation of metal-contaminated surface and groundwaters. Geomicrobiology Journal, 8, 201-223.

Burgos, A., et al (1998). Evaluación de la Calidad Fisicoquímica y Microbiología de Aguas de Consumo en Buques. Alimentaria, Julio-Agosto 92/75.

Eckenfelder, W. W., Englands, A. J. (1996). Chemical/Petrochemical Wastewater Management – Past, Present and Future. Water Science Technology, vol.34, nº10, pp 1-7.

Gaad, G. M. (1992) in Microbial Control of Pollution (Fry, J.C., Gaad, G. M., Herbert, R. A., Jones, C. W. and Watson-Craik, I. A., eds), pp. 59-68, Cambridge University Press.

Huang, C. P., Westman, D., Huang, C., Morehart, A. L., 1988. The removal of cadmium (II) from dilute aqueous solutions by fungal biosorbent. Wat. Sci. Technol. 20, 369-376.

Huang, C., Huang, C. P., 1996. Application of *Aspergillus oryzae* and *Rhizopus oryzae* for Cu (II) removal. Wat. Res. 30, 1985-1990.

Kappor, A., Viraraghavan, T., Cullimore, D. R., 1998. Removal of heavy metals using the fungus *Aspergillus Niger*. Biores. Technol. 70, 95-104.

Marczenko, Z., 1986. Separation and Spectrophotometric Determination of Elements, 2nd. Ellis Horwood, Chichester.

Sadiq, M., Alam, I. (1997). Metal Concentrations in a Shallow Groundwater Aquifer Underneath Petrochemical Complex. Water Research, vol.31, nº12 pp 3089-3097.

Schalscha, E., Ahumada, I. (1998). Heavy Metal in Rivers and Soils of Central Chile. Water Science Technology, vol.37, nº8 pp 251-255.

Volesky, B. (1994). Advances in biosorption of metals: selection of biomass types. FEMS Microbiology Review, 14, 291-302.

<http://h2osparc.wq.ncsu.edu/info/hmetals.html>



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE - UFRN  
CENTRO DE TECNOLOGIA - CT  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA – DEQ  
BJ SERVICES DO BRASIL LTDA  
ESTÁGIO SUPERVISIONADO**

**DETERMINAÇÃO DE PROPRIEDADES DE  
PASTAS DE CIMENTO E DE GÉIS DE  
FRATURAMENTO**

**Aluno: *Edmilson Pinto da Silva*  
Empresa: *BJ Services do Brasil Ltda*  
Supervisor: *Juan Hector Nakic*  
Orientador: *Tarcílio Viana Dutra Jr.***

**NATAL  
MAIO 2002**

## **Agradecimentos**

A Deus pela vida e por ter me dado forças para vencer os desafios que surgiram em minha vida.

À minha mãe e todos os meus familiares pelo incentivo dado em todos os momentos.

À empresa BJ Services do Brasil Ltda por ter-me aberto suas portas e ter me dado a oportunidade de realização deste estágio.

A Maurício Fratus, Gerente da empresa BJ Services do Brasil Ltda por ter dado todo o apoio necessário para a realização deste estágio.

A Ricardo Torres, engenheiro da empresa BJ Services do Brasil Ltda, e a Juan Hector Nakic, técnico de laboratório, pelas orientações e acompanhamento das atividades de estágio.

À ANP, Agência Nacional do Petróleo.

A todos os amigos e colegas de curso.

A todos os professores que contribuíram direta e indiretamente por meio de suas aulas e orientações.

## SUMÁRIO

<b>1.Introdução .....</b>	<b>7</b>
<b>2.Objetivo .....</b>	<b>7</b>
<b>3.Atividades Desenvolvidas.....</b>	<b>7</b>
<b>4.Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>7</b>
4.1.Cimento para Poços de Petróleo .....	7
4.1.1.Fabricação do Cimento .....	8
4.1.2.Composições Química e Física do Cimento .....	9
4.2.Cálculos de Sistemas de Pastas de Cimento .....	10
4.2.1.Definições .....	10
4.2.2.Cálculos de Sistemas de Pastas Não-Salinas .....	10
4.2.2.1.Método de Cálculo .....	11
4.2.2.2.Cálculo das Quantidades a Serem Utilizadas .....	12
4.2.3.Cálculos de Sistemas de Pastas Salinas .....	12
4.3.Preparação de Pastas de Cimento .....	13
4.3.1.Definições .....	13
4.3.2.Aparelhagem e Equipamentos .....	13
4.3.3.Procedimento de Preparação da Pasta .....	14
4.3.3.1.Verificação do Equipamento .....	15
4.3.3.2.Determinação da Massa Específica dos Componentes.....	15
4.3.3.3.Temperatura da Água e do Cimento.....	15
4.3.3.4.Adição de Componentes Pré-hidratados.....	15
4.3.3.5.Adição de Componentes Líquidos.....	16
4.3.3.6.Adição de Componentes Sólidos .....	16
4.3.3.7.Mistura Seca .....	16
4.3.3.8.Procedimento de Mistura e Agitação da Pasta .....	17
4.3.4.Homogeneização da Pasta de Cimento.....	17
4.3.4.1.Definição .....	17
4.3.4.2.Equipamentos .....	17
4.3.4.3.Procedimento de Homogeneização .....	18
4.4.Determinação das Propriedades Reológicas das Pastas de Cimento .....	18
4.4.1.Objetivo .....	18
4.4.2.Definições .....	18
4.4.3.Equipamentos e Acessórios .....	19
4.4.4.Procedimento para Determinação das Propriedades Reológicas.....	21
4.4.5.Cálculo das Propriedades Reológicas.....	22
4.4.5.1.Taxa de Deformação (TXD).....	22
4.4.5.2.Tensão de Cisalhamento (S) .....	23
4.4.5.3.Limite de escoamento(LE), Viscosidade Plástica(VP) e Índice de Correlação(r).....	23
4.4.5.4. Índice de Comportamento (n'), Consistência (K') e correlação (r).....	24
4.4.5.5.Gel inicial(Gi) e Gel final (Gf) .....	24
4.5.Determinação da Perda de Fluido das Pastas de Cimento.....	24
4.5.1.Objetivo .....	25
4.5.2.Aparelhagem e Equipamentos .....	25
4.5.3.Procedimento para Determinação da Perda de Fluido.....	25

4.5.4.Resultados.....	26
4.6.Determinação de Água Livre em Pastas de Cimento .....	27
4.6.1.Objetivo .....	27
4.6.2.Aparelhagem.....	27
4.6.3.Procedimento para Determinação da Água Livre.....	27
4.6.4.Resultados.....	27
4.7.Determinação do Tempo de Espessamento das Pastas de Cimento .....	28
4.7.1.Objetivo .....	28
4.7.2.Definições.....	28
4.7.3.Equipamentos .....	29
4.7.4.Procedimento para Determinação do Tempo de Espessamento.....	29
4.7.5.Resultados.....	30
4.8.Determinação da Resistência Compressiva das Pastas de Cimento .....	31
4.8.1.Objetivo .....	31
4.8.2.Equipamentos .....	31
4.8.3.Procedimento para Determinação da Resistência Compressiva.....	32
4.8.3.1.Preparação dos Moldes.....	32
4.8.3.2.Preparo e Colocação da Pasta.....	32
4.8.3.3.Cura dos Corpos-de-Prova .....	33
4.8.4.Resultados.....	34
4.8.4.1.Resistência Individual .....	34
4.8.4.1.Resistência Média.....	34
4.9.Determinação do Peso Específico das Pastas de Cimento .....	34
4.9.1.Objetivo .....	34
4.9.2.Definições.....	35
4.9.3.Equipamentos .....	35
4.9.4.Determinação do Peso Específico .....	35
4.9.4.1.Determinação do Peso Específico Aparente.....	35
4.9.4.2.Determinação do Peso Específico Real.....	36
4.9.5.Resultados.....	37
<b>5.Atividades Desenvolvidas pelo Estagiário Durante o Estágio .....</b>	<b>37</b>
5.1.Testes de Géis de Fraturamento .....	37
5.1.1.Determinação do Ponto de Fulgor.....	37
5.1.1.1.Materiais e Reagentes.....	37
5.1.1.2.Procedimento Experimental .....	38
5.1.2.Determinação de Tensão Superficial.....	38
5.1.2.1.Materiais e Reagentes.....	38
5.1.2.2.Procedimento Experimental .....	39
5.2.Determinação da Densidade Bulk da Calcita .....	40
5.2.1.Materiais e Equipamentos .....	40
5.2.2.Procedimento Experimental .....	40
5.3.Resultados e Discussões .....	40
5.3.1.Pontos de Fulgor dos Fluidos em Estudo .....	40
5.3.2.Percentual ótimo de KCl no Gel ELASTRAFRAC .....	41
5.3.3.Tensão Superficial dos Fluidos em Estudo .....	42
5.3.4.Densidade Bulk da Calcita .....	43
5.3.5.Testes de Propriedades de Pastas de Cimento .....	43
<b>6.Bibliografia.....</b>	<b>44</b>

**ÍNDICE DE TABELAS**

Tabela 1 – Requisitos Físicos e Mecânicos para Pastas com 44% de fator A/C – Cimento Classe G. ....	8
Tabela 2 – Planilha de Cálculo das Concentrações dos Componentes das Pastas de Cimento. ....	11
Tabela 3 – Escala e Precisão de densímetros. ....	14
Tabela 4 – Dimensões dos Rotores do Viscosímetro. ....	20
Tabela 5 – Dimensões dos “Bobs” do Viscosímetro. ....	20
Tabela 6 – Constantes Elásticas da Mola do Viscosímetro. ....	20
Tabela 7 – Taxa de Deformação Nominal em 1 RPM para uma dada combinação rotor-“bob” ....	22
Tabela 8 – Fator de Conversão da Tensão de Cisalhamento para um Dado “Bob”. ....	23
Tabela 9 – Aparelhagem para Medição de Volume da Fase Sobrenadante de Pastas de Cimento. ....	27
Tabela 10 – Torque Equivalente x Consistência da Pasta. ....	28
Tabela 11 – Programação de Pressão e Temperatura para o Teste do Tempo de Espessamento. ....	30
Tabela 12 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Pré-Gel Medallion 4500. ....	38
Tabela 13 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Pré-Gel Methofrac 5000. ....	38
Tabela 14 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Pré-Gel Spectrafrac 4000. ....	39
Tabela 15 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Pré-Gel Spectrafrac 4000 + 10% Etanol. ....	39
Tabela 16 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Pré-Gel Medallion 4500. ....	39
Tabela 17 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Pré-Gel Methofrac 5000. ....	39
Tabela 18 – Pontos de Fulgor dos Fluidos Água Industrial + 30% Etanol, Etanol, Metanol, Pré-Gel Medallion 4500 e Pré-Gel Methofrac 5000. ....	40
Tabela 19 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Gel ELASTRAFRAC. ....	41
Tabela 20 – Tensão Superficial dos Fluidos em Estudo. ....	42
Tabela 21 – Densidade da Calcita a Várias Granulometrias. ....	43
Tabela 22 – Principais Propriedades da Pasta de cimento MPA-3. ....	43

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Misturador de palheta “Waring Blendor”, Conforme Item 3.1.2 da Norma ABNT - NBR 9826/87.....	14
Figura 2 – Consistômetro Atmosférico, Conforme o Item 4.1 da Norma ABNT - NBR 9826/87.....	17
Figura 3 – Viscosímetro Rotacional, Conforme Item 3.1 da Norma ABNT - NBR 9830/87.....	20
Figura 4 – Filtro Prensa ATAP, Alta Temperatura e Alta Pressão, Conforme Norma API Spec 10.....	25
Figura 5 – Consistômetro Pressurizado, Conforme Item 4.1 da Norma ABNT - NBR – 9829/87.....	29
Figura 6 – Câmara de Cura, Conforme Item 3.2 da norma ABNT - NBR 9828/87.....	32
Figura 7 – Balança de Lama, Conforme Descrito na Norma API RP13B –Maio de 1982.....	36
Figura 8 – Balança Pressurizada, Conforme Descrito na Norma API Spec 10 –Apêndice C – Agosto de 1988.....	37
Figura 9 – Viscosidade do ELASTRAFRAC a 100, 200, 300 e 600 rpm em Função do Percentual de KCl.....	41
Figura 10 – Viscosidade do gel ELASTRAFRAC a 6 rpm em Função do Percentual de KCl.....	42

## **1.Introdução**

Este relatório é parte integrante da disciplina curricular estágio supervisionado, no qual consta o relato das atividades desenvolvidas na empresa BJ Services do Brasil Ltda.

## **2.Objetivo**

Relato das atividades desenvolvidas na empresa BJ Services do Brasil Ltda no período de 10/12/01 a 08/03/02.

## **3.Atividades Desenvolvidas**

Durante o período de estágio foram realizadas as seguintes atividades:

- ✓ Leitura e compreensão dos manuais de procedimentos de laboratório – PROCELAB, Manual de Normas Técnicas e CEMENTING LAB MANUAL;
- ✓ Treinamento em metodologias de preparo de pastas para cimentação de poços de petróleo;
- ✓ Treinamento em metodologias de análises das propriedades de pastas para cimentação de poços de petróleo;
- ✓ Preparação de pastas para cimentação de poços de petróleo;
- ✓ Análises das propriedades de pastas para cimentação de poços de petróleo;
- ✓ Determinação do ponto de fulgor dos fluidos: (1)água industrial + etanol (30%); (2) etanol; (3) metanol; (4) pré-gel methofrac 5000; (5) pré-gel medallion 4500;
- ✓ Determinação do percentual ótimo de KCl no gel ELASTRAFRAC;
- ✓ Determinação da tensão superficial dos fluidos : (1)água industrial ; (2) etanol; (3) metanol; (4) diesel; (5) QAV; (6) N-parafina; (7) Pré-Gel Espectrafrac 4000 + 2 gal/Mgal INFLO 45; (8) pré-gel Espectrafrac 4000 + 2 gal/Mgal INFLO 45 + 10% etanol; (9) pré-gel methofrac 5000; (10) pré-gel medallion 4500 + 30% etanol +2 gal/Mgal INFLO 45;
- ✓ Determinação da densidade bulk dos sólidos: (1) calcita 40/60; (2) calcita 250; (3) calcita micronizada; (4) calcita 40/60 (80%)+calcita 250 (15%)+calcita micronizada (5%).

## **4.Revisão Bibliográfica**

### **4.1.Cimento para Poços de Petróleo**

A Petrobrás, nas operações de cimentação dos revestimentos de poços petrolíferos, utiliza dois tipos de cimento: Portland CPP – classe G e Portland Comum, de acordo com a classificação da ABNT (Associação Brasileira de Normas Técnicas).

Este último é de uso restrito, sendo empregado apenas nas cimentações terrestres até a profundidade de 1000 m.

Conforme a norma NBR-9831 da ABNT, de maio de 1987, o Cimento Portland CPP – classe G é definido como:

“Aglomerante hidráulico obtido pela moagem de clínquer Portland, constituído em sua maior parte por silicatos de cálcio hidráulicos e que apresente características especiais para uso em poços de petróleo até a profundidade de 2440 m, assim como produzido. A única adição permitida neste cimento é a de gesso durante a moagem.

Os requisitos físicos para o cimento Portland CPP – classe G de acordo com esta norma encontram-se na Tabela 1. Os procedimentos para os testes físicos com as pastas de cimento Portland CPP – classe G constam das normas NBR-9825, 9826, 9827, 9828, 9829 e 9830 da ABNT.

**Tabela 1 – Requisitos Físicos e Mecânicos para Pastas com 44% de fator A/C – Cimento Classe G.**

PROPRIEDADES FÍSICAS			ESPECIFICAÇÕES	
Água livre, ml/250 ml de pasta			máx. 3,5	
Resistência à Compressão, psi				
Condições de cura				
Tempo(h)	Temperatura(°F)	Pressão(atm)		
8	100	atm	mín. 300	
8	140	atm	mín. 1500	
Tempo de Espessamento, min			mín. 90 máx. 120	
Consistência Máxima no período de 15 a 30 minutos de teste, Uc			30	
Propriedades Reológicas			Limite	
			80°F	125°F
Gel Inicial, lbf/100 ft <sup>2</sup>			25	25
Gel Final, lbf/100 ft <sup>2</sup>			35	35
Consistência 1 min, lbf/100 ft <sup>2</sup>			20	20
Consistência 5 min, lbf/100 ft <sup>2</sup>			20	20
Visc. Plástica, Cp			55	55
Lim. de Escoamento, lbf/100 ft <sup>2</sup>			30-70	30-70
Máx. incremento de G.F. com aumento de temperatura de 100°F para 125°F, lbf/100 ft <sup>2</sup>			10	

**Nota:** Recomenda-se que o máximo incremento de L.E.(limite de escoamento) com a temperatura de 100°F não deve ser superior a 20 lbf/100 ft<sup>2</sup>

#### 4.1.1. Fabricação do Cimento

As principais matérias-primas utilizadas na fabricação do cimento Portland são o calcário, argila e eventualmente algum minério contendo óxido de ferro ou alumínio, caso estes óxidos não estejam presentes na argila em teores suficientes. Estes materiais, dosados adequadamente, são finamente pulverizados em moinhos de bolas, em condições secas (processo “via seca”) ou misturados com água (processo “via úmida”).

No Brasil, todos os cimentos classe G e a maioria dos cimentos Portland Comum são produzidos pelo processo “via seca”, devido ao seu menor consumo energético.

A mistura crua seca pulverizada, denominada de “farinha”, é alimentada ao forno rotativo inclinado. No forno, a “farinha” é aquecida até temperaturas de aproximadamente 1400-1600 °C, obtendo-se o clínquer, um material pelotizado de granulagem variável.

O clínquer é composto principalmente de quatro fases mineralógicas: silicato tricálcio (C3S =  $\text{Ca}_3\text{SiO}_5$ ), silicato bicálcio (C2S =  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ ), aluminato tricálcio (C3A =  $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ ) e ferro-aluminato tetracálcico (C4AF =  $2\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5$ ). Contém, em menores proporções, distribuídos nas fases acima: óxido de cálcio livre (CaO livre), óxido de magnésio (MgO), óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) e trióxido de enxofre ( $\text{SO}_3$ ). A cal livre correspondente ao óxido de cálcio que não contribuiu na formação das quatro fases principais. O  $\text{SO}_3$  contido no clínquer é proveniente do enxofre do combustível.

Após o resfriamento, o clínquer é moído juntamente com o gesso (gipsita =  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), no caso do cimento classe G, numa temperatura mais baixa possível, para evitar formação do sulfato de cálcio hemidratado ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ ), conforme recomendado pela norma NBR 9831.

Os cimentos classe G de fabricação nacional apresentam uma distribuição granulométrica na faixa de 0 a 100 micra, com um diâmetro equivalente médio de partículas de 10 a 20 micra. Suas superfícies específicas Blaine situam-se na faixa de 250 a 320  $\text{m}^2/\text{kg}$ .

As propriedades físicas das pastas de cimento CPP Classe G dependem das características das fases mineralógicas do clínquer, da composição química do cimento, da superfície específica Blaine e da distribuição granulométrica de suas partículas. A atuação das fases mineralógicas não é isolada, ocorrendo uma sinergia. A presença de elementos químicos menores pode alterar a reatividade dos mesmos. Entretanto, pode-se observar tendências gerais devido à concentração de determinada fase no principal composto do cimento (clínquer).

#### **4.1.2. Composições Química e Física do Cimento**

Aluminato Tricálcio (C3A): é o composto do cimento que apresenta maior velocidade de hidratação. Embora seja o composto de menor concentração no cimento Classe G, a sua função é de grande importância, já que juntamente com o gesso é um dos principais responsáveis pelo controle do tempo de pega e pela susceptibilidade ao ataque de águas sulfatadas.

Silicato Tricálcio (C3S): é o composto de maior concentração no cimento classe G. Depois do C3A é o que apresenta maior velocidade de hidratação.

Obs:

O tempo de espessamento e a água livre são inversamente proporcionais às concentrações de C3A e C3S. Por sua vez, a viscosidade, o limite de escoamento, os géis e a resistência à compressão são diretamente proporcionais a essas concentrações.

Ferro-Aluminato Tricálcio(C4AF): recentes estudos têm confirmado conclusões prévias de que sua hidratação é similar a do C3A, embora sua velocidade de hidratação seja mais lenta.

Silicato Bicálcio(C2S): é o composto do cimento que apresenta menor velocidade de hidratação. Exerce pouca influência sobre as propriedades físicas das pastas de cimento classe G.

Superfície específica Blaine: expressa o somatório da área das partículas por unidade de massa do cimento ( $m^2/kg$ ).

Obs:

A viscosidade, o limite de escoamento e a resistência à compressão são inversamente proporcionais ao Blaine.

## **4.2. Cálculos de Sistemas de Pastas de Cimento**

### **4.2.1. Definições**

Pasta de cimento: é a mistura de cimento, água doce e/ou do mar e aditivos químicos líquidos e sólidos com a finalidade de obtenção de propriedades físicas e/ou químicas, destinadas à operação de cimentação em poços petrolíferos.

Concentração de Aditivos Químicos: é a relação entre a quantidade de aditivos por volume ou peso e o peso de cimento. A concentração é expressa em percentagem em peso (aditivos sólidos) ou em galões (aditivos líquidos) por pé cúbico de cimento. A única exceção é a concentração de cloreto de sódio que é expressa em peso de cloreto por peso de água doce. No caso de utilizar somente água do mar, a concentração de cloreto será a relação entre o seu peso e o peso da água do mar.

Rendimento da Pasta de Cimento: é o volume de pasta produzido por volume “bulk” de cimento. É expresso em pés cúbicos de pasta por pé cúbico de cimento.

Peso Específico da Pasta: é a relação entre o peso da pasta e seu volume. É expresso em libras por galão.

Fator Água de Mistura-Cimento: é a relação em peso ou volume, entre a água mais os aditivos líquidos e sólidos dissolvidos e o cimento. É expresso em percentual.

Fator Água-Cimento: é a relação, em peso ou volume, entre a água doce e/ou do mar acrescida dos aditivos líquidos e o cimento. É expresso em percentual.

### **4.2.2. Cálculos de Sistemas de Pastas Não-Salinas**

Esta metodologia é válida para concentrações inferiores a 3% de cloretos (NaCl, CaCl<sub>2</sub> e KCl). Para efeito de escolha da metodologia, a concentração de NaCl é expressa em relação ao peso de água, enquanto a dos outros cloretos no peso de 1ft<sup>3</sup> de cimento.

Para valores superiores a 3% ou pastas salinas com peso específico superior a 17 lb/gal, inclusive, deve-se empregar a metodologia descrita no item “4.2.2.Cálculo de Sistemas de Pastas Salinas”.

Deve ser montada uma planilha de cálculo onde constem todos os componentes químicos da pasta com suas respectivas concentrações. A planilha deve ter a configuração mostrada na Tabela 2:

**Tabela 2 – Planilha de Cálculo das Concentrações dos Componentes das Pastas de Cimento.**

PRODUTO	COLUNA P	COLUNA VA	COLUNA V
	Peso (lb)	Volume Absoluto (gal/lb)	Volume (gal)
<b>Cimento</b>	94	0,0382	3,5908
Água doce v%	a	b	c=a b
Água do Mar x%	d	e	f=d e
Aditivo Líquido i	g=i/h	h	i
Cloreto de Sódio y%	j=y% a/100	k	l=j k
Aditivo Sólido w%	m= w% 0,94	n	o=m n
<b>Misturado ao Cimento</b>			
Aditivo Sólido z%	q=z% 0,94	r	s= q r
<b>Misturado à Água</b>			
<b>Somatório</b>	t		u

Onde:

v% e x% são as percentagens em peso da água doce e água do mar respectivamente em relação ao peso do cimento;

i, y%, w% e z% são as concentrações de cada aditivo. São expressas em percentagem em peso (aditivos sólidos) ou em galões (aditivos líquidos) por pé cúbico de cimento. A única exceção é o NaCl cuja concentração é expressa em peso de cloreto por peso de água doce.

a, d, g, j, m e q são os pesos de cada componente para um pé cúbico de cimento (94 lb);

b, e, h, k, n e r são os volumes absolutos tabelados;

c, f, i, l, o e s são os volumes de cada componente para um pé cúbico de cimento (94 lb).

Para aditivos líquidos, estes valores são numericamente equivalentes à concentração;

t e u são respectivamente o somatório do peso e do volume do sistema.

#### 4.2.2.1.Método de Cálculo

Fixa-se o peso específico da pasta e fornece-se as concentrações de aditivos sólidos e líquidos e a percentagem de utilização de água doce e do mar. Calcula-se então o peso de água e com a planilha totalmente montada as propriedades da pasta de cimento.

Para o cálculo do peso da água doce (a) e/ou do mar (d), bem como do peso do cloreto de sódio (j), utiliza-se a equação (1):

$$a \times (PE \times b - 1) + d \times (PE \times e - 1) + j \times (PE \times k - 1) = (94 + g + m + q) - PE \times (3,5908 + i + o + s) \quad (1)$$

As incógnitas da equação acima são **a**, **d** e **j**. Entretanto, pode-se utilizar as equações auxiliares 2 e 3 tornando o sistema determinado.

$$j = y\% \times a / 100 \quad (2)$$

$$a = pm\% \times d \quad (3)$$

onde pm% 'e a percentagem de utilização da água do mar ou da água doce.

As propriedades da pasta de cimento podem ser calculadas como indicado abaixo:

Peso Específico = PE = t/u	(lb/gal)
Rendimento = R = u/7,4805	(ft <sup>3</sup> pasta/ ft <sup>3</sup> cimento)
Água de Mistura = AM = c + f + i + l + s	(gal/ ft <sup>3</sup> cimento)

#### **4.2.2.2.Cálculo das Quantidades a Serem Utilizadas**

Calculado o volume total de pasta a ser misturado, V<sub>p</sub>, calcula-se as quantidades dos diversos componentes como mostrado abaixo:

Volume de cimento	= V <sub>c</sub> = V <sub>p</sub> /R	(ft <sup>3</sup> )
Peso de cimento	= P <sub>c</sub> = V <sub>c</sub> x 94	(lb)
Volume de água doce	= V <sub>ad</sub> = V <sub>c</sub> x c	(gal)
Peso de água doce	= P <sub>ad</sub> = V <sub>ad</sub> /b	(lb)
Volume de água do mar	= V <sub>am</sub> = V <sub>c</sub> x f	(gal)
Volume de aditivo líquido	= V <sub>al</sub> = V <sub>c</sub> x i	(gal)
Peso de cloreto	= P <sub>cs</sub> = j x P <sub>ad</sub>	(lb)
Peso de aditivo sólido misturado ao cimento	= m x P <sub>c</sub>	(lb)
Peso de aditivo sólido misturado à água	= q x P <sub>c</sub>	(lb)
Volume de água de mistura	= AM x V <sub>c</sub>	(gal)

#### **4.2.3.Cálculos de Sistemas de Pastas Salinas**

Pastas salinas são aquelas cujas concentrações de cloretos (NaCl, CaCl<sub>2</sub>, e KCl) são superiores a 3%, sendo a concentração de NaCl expressa em relação ao peso de água e dos outros cloretos em relação a um pé cúbico de cimento. São também classificadas como salinas, pastas com cloretos com peso específico superiores a 17 lb/gal.

A grande diferença desta nova metodologia em relação ao procedimento de cálculo anterior, é a substituição da água (doce e/ou do mar) e cloretos por salmoura. Por definição, salmoura é a mistura de água doce e cloreto(s) onde a concentração de cloreto é expressa em peso do mesmo por peso de água, percentualmente. Notar que

neste método, as concentrações do  $\text{CaCl}_2$  e  $\text{KCl}$  são agora expressas em relação ao peso de água, de maneira semelhante à concentração do  $\text{NaCl}$  da metodologia anterior.

As tabelas anexas listam o peso específico e o volume absoluto de salmouras típicas (água doce e  $\text{NaCl}$  ou  $\text{CaCl}_2$  ou  $\text{KCl}$ ) em função da concentração de cloreto. Para sistemas compostos de água doce, água do mar e cloreto; ou de água do mar e cloreto ou ainda de mais de um dos cloretos, onde pelo menos um destes aditivos se enquadre na condição acima ( $>3\%$ ), deverá ser fornecido o volume absoluto da salmoura pelo laboratório.

Deve-se montar uma planilha semelhante à descrita no item “4.2.1.Cálculo de Sistemas de Pastas Não-Salinas”, substituindo a água doce, água do mar e cloretos por salmoura.

Fixa-se o peso específico da pasta e fornece-se as concentrações de aditivos sólidos e líquidos. O valor do volume absoluto da salmoura pode ser obtido pelas tabelas em anexo ou fornecido pelo laboratório.

Para o cálculo do peso da salmoura (a) utiliza-se a equação (4):

$$a \times (PE \times b - 1) = (94 + g + m + q) - PE \times (3,5908 + i + o + s) \quad (4)$$

onde **a** é o peso de salmoura por  $\text{ft}^3$  de cimento;

**b** é o volume absoluto da salmoura;

**c** é o volume de salmoura por  $\text{ft}^3$  de cimento;

Para as demais variáveis, os cálculos das propriedades e quantidades a serem utilizadas, procede-se de maneira semelhante ao descrito no item “4.2.1.Cálculo de Sistemas de Pastas Não-Salinas”.

### **4.3.Preparação de Pastas de Cimento**

#### **4.3.1.Definições**

- ✓ 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.

#### **4.3.2.Aparelhagem e Equipamentos**

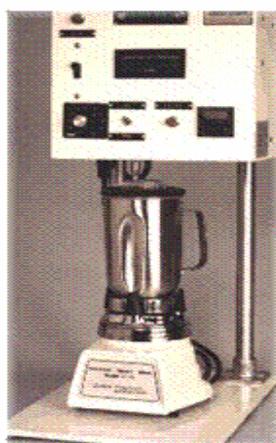
- ✓ Béqueres de 50, 100, 400 e 1000 ml;
- ✓ Espátula meia-cânula;
- ✓ Bastão de vidro de aproximadamente 20 cm por 0,6 cm;
- ✓ Bastão magnético;
- ✓ Seringas graduadas de 1, 3, 5, 10, e 20 ml;
- ✓ Termômetro com escala de  $-5\text{ }^\circ\text{C}$  a  $100\text{ }^\circ\text{C}$  com precisão de  $1\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- ✓ Espátula ou colher para pesagem do cimento;

- ✓ Caneca com alça de aproximadamente um litro para pesagem do 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;
- ✓ Frasco de Le Chatelier (picnômetro);
- ✓ Densímetros de vidro para líquidos, conforme Tabela 3:

**Tabela 3 – Escala e Precisão de densímetros.**

ESCALA	PRECISÃO
0,9 a 1,0	0,001
1,0 a 1,5	0,005

- ✓ Peneirador mecânico para peneiras com diâmetro de 20,3 cm (8 pol);
- ✓ Balança digital com dispositivo de tara e precisão de 0,01 g;
- ✓ Agitador magnético;
- ✓ Cronômetro ou temporizador;
- ✓ Misturador de palheta “Waring Blendor”, com controlador de velocidade (Figura 1) para operar em baixa rotação, 4000rpm 200 rpm, e em alta rotação, 12000 rpm v 500 rpm, conforme especificado no item 3.1.2 da NBR 9826/93.



**Figura 1 - Misturador de palheta “Waring Blendor”, Conforme Item 3.1.2 da Norma ABNT - NBR 9826/87.**

#### **4.3.3. Procedimento de Preparação da Pasta**

Calcular, conforme item “4.2.1. Cálculo de Sistemas de Pastas Não-Salinas” ou “4.2.2. Cálculo de Sistemas de Pastas Salinas”, a quantidade dos componentes da pasta de modo a ser obtido 600 cm<sup>3</sup> de pasta de cimento;

Realizar o peneiramento mecânico da amostra de cimento ou mistura seca a ser utilizada no preparo da pasta de cimento.

Nota:

a) Não realizar o peneiramento mecânico em mistura seca que se tenha conhecimento prévio da participação de aditivos grosseiros.

b) O objetivo do peneiramento é a remoção de partículas grosseiras que possam causar problemas nos testes e a determinação da presença e tipos de contaminantes.

#### **4.3.3.1. Verificação do Equipamento**

Antes da preparação da água de mistura, verificar a estanqueidade da jarra do misturador e o desgaste da palheta de agitação. Se o desgaste da palheta for superior a 10 % em peso em relação ao seu peso inicial, substituí-la.

#### **4.3.3.2. Determinação da Massa Específica dos Componentes**

Quando forem utilizados cimentos de tipos diferentes do classe G, determinar a massa específica dessas amostras utilizando o Frasco de Le Chatelier, de acordo com a NBR 6434.

#### **4.3.3.3. Temperatura da Água e do Cimento**

A temperatura da água de mistura, do cimento ou mistura seca, e aparelhagem de mistura deve ser representativa das condições de campo. Se as condições do campo não forem conhecidas, a temperatura dos materiais deve ser 23 ± 2 °C imediatamente antes da mistura da pasta. Em todos os casos a temperatura da água de mistura e do cimento deve ser documentada.

#### **4.3.3.4. Adição de Componentes Pré-hidratados**

Nota:

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. Realizar a pré-hidratação sob agitação de baixa capacidade cisalhante.

- ✓ Pesar o componente a ser hidratado e adicioná-lo de maneira lenta e gradual à água-base. Se o recipiente utilizado na pré-hidratação for a jarra do “Waring Blendor”, utilizar a quantidade total de água. No caso de outro recipiente 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;
- ✓ cobrir o recipiente durante todo o tempo de hidratação a fim de evitar a evaporação da fase líquida da suspensão;

- ✓ após o tempo de hidratação, transferir a suspensão para a jarra do “Waring Blendor”, se for o caso. A porção restante de água-base, de 20 a 30% de seu peso total, que não foi utilizada na fase de pré-hidratação, empregar para “rinsar” o béquer.

#### **4.3.3.5. Adição de Componentes Líquidos**

- ✓ Dosar os componentes líquidos em peso. Para estes aditivos, adotar o fator de conversão de um galão por pé cúbico de cimento como equivalente a 0,0888 ml por grama de cimento. Pesar previamente os aditivos, levando em consideração a densidade de cada aditivo;
- ✓ Após pesar a água-base, proceder a adição dos componentes líquidos por intermédio de uma seringa ou pipeta. A ordem de adição dos componentes deve ser feita de acordo com as especificações dos mesmos.

Nota:

Para alguns componentes considerados viscosos, densos ou de difícil dissolução em condição estática ( por exemplo, silicatos e alguns agentes anti-espumantes), logo após a adição de cada um destes recomenda-se uma breve agitação a 4000 rpm ( 200 rpm).

#### **4.3.3.6. Adição de Componentes Sólidos**

- ✓ Pesar cada componente sólido separadamente em recipientes distintos, previamente limpos e secos;
- ✓ Após a pesagem de todos os componentes sólidos, acoplar no agitador “Waring Blendor” o conteúdo de água-base, com ou sem aditivos líquidos. Sob rotação de 4000 rpm, iniciar a adição separada de cada componente sólido, considerando a ordem de mistura estabelecida pelo fornecedor e o tempo necessário para a sua completa dissolução. Os aditivos são adicionados o mais próximo possível do vórtice, ou centro da jarra, que é a zona de maior energia de agitação. Cada adição pode ser concluída com o auxílio de um pincel de seda ou uma espátula.

#### **4.3.3.7. Mistura Seca**

- ✓ Efetuar manualmente as misturas a seco do cimento com qualquer aditivo em pó, incluindo sílica, agentes adensantes ou redutores de peso da pasta;
- ✓ Pesar separadamente em béqueres o cimento e os outros aditivos sólidos. Com a ajuda de pincéis ou espátulas, transferi-los para um frasco plástico de aproximadamente dois litros, de boca larga e com diâmetro superior a 5 cm. Tampar o frasco e agitá-lo vigorosamente por dois minutos.

#### **4.3.3.8.Procedimento de Mistura e Agitação da Pasta**

- ✓ Tarar a caneca com alça. Pesar o cimento ou a mistura seca, com precisão de 0,1 g, na balança de prato. Este material deve estar protegido da hidratação e carbonatação por meio de tampa ou cobertura do tipo filme plástico, papel-alumínio ou algum material similar;
- ✓ 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, à velocidade de 4000 rpm – 200 rpm, em não mais de 15 segundos, quando possível. Algumas pastas podem levar mais tempo para que todo o cimento ou mistura seja umedecido. No entanto, o tempo usado para adicionar o cimento deve ser o mínimo possível. O tempo de adição deve ser controlado por cronômetro ou temporizador do misturador.
- ✓ Ininterruptamente instalar a tampa central e agitar a pasta por 35 segundos a velocidade de 12000 rpm – 500 rpm. A velocidade de rotação com carga deve ser medida e registrada. Registrar o tempo de adição do cimento ou mistura seca, caso seja superior a 15 segundos.

#### **4.3.4.Homogeneização da Pasta de Cimento**

##### **4.3.4.1.Definição**

É o processo pelo qual a pasta de cimento é homogeneizada no consistômetro atmosférico, por um período de vinte minutos, com ou sem aquecimento, para ser submetida aos testes a que se destina.

Este procedimento é aplicável até a temperatura de 180 °F.

##### **4.3.4.2.Equipamentos**

Consistômetro Atmosférico conforme o item 4.1 da ABNT NBR 9826/87, ver Figura 2.



**Figura 2 – Consistômetro Atmosférico, Conforme o Item 4.1 da Norma ABNT - NBR 9826/87.**

#### **4.3.4.3. Procedimento de Homogeneização**

O procedimento é válido para pastas que serão pré-misturadas ou preparadas e simultaneamente injetadas nas operações de campo.

Imediatamente após a mistura e agitação da pasta, verter a mesma para o recipiente do consistômetro atmosférico. Para temperaturas de teste inferiores a 160 °F, exclusive, utilizar 80 °F como temperatura inicial. Para pastas cuja temperatura do teste esteja entre 160 °F e 180 °F, preaquecer o consistômetro atmosférico até 100 °F e utilizar esta temperatura como inicial. O tempo de agitação deve ser de vinte minutos.

Nota:

No caso de sistemas de pastas especiais, tais como as pastas tixotrópicas e pastas para poços em águas profundas, o procedimento de homogeneização será descrito no item “Procedimentos Especiais”.

### **4.4. Determinação das Propriedades Reológicas das Pastas de Cimento**

#### **4.4.1. Objetivo**

Determinar as propriedades reológicas das pastas de cimento, quais sejam: viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE), se o fluido tiver comportamento de modelo de Bingham; índice de comportamento de fluxo ( $n'$ ) e índice de consistência ( $K'$ ), se o fluido tiver comportamento da lei de potência. Determinam-se também o gel inicial (Gi) e o gel final (Gf). Tais dados são utilizados para a determinação do regime de escoamento e previsão das pressões geradas durante as operações de cimentação.

#### **4.4.2. Definições**

Tensão de Cisalhamento(S): é a tensão gerada pela resistência ao escoamento de um fluido relativo a um dado gradiente de velocidade;

Taxa de Deformação(TXD): expressa a diferença de velocidades em relação à distância entre as lâminas que constituem a massa fluida. Essa diferença é inerente às propriedades físicas, químicas e fluido-dinâmicas;

Modelo Reológico: é uma expressão matemática que retrata a maneira como a matéria tensionada se deforma no regime laminar de seu escoamento. As deformações reais e as previstas estarão mais próximas uma das outras quanto mais perto da unidade estiver o índice de correlação correspondente ao modelo reológico adotado;

Modelo de Bingham: o modelo propõe a correlação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação. É caracterizado por dois parâmetros: limite de escoamento e viscosidade plástica;

$$=VP +LE$$

Onde:

:tensão de cisalhamento;

VP: viscosidade plástica;

LE: limite de escoamento

: velocidade de cisalhamento.

Limite de Escoamento(LE): é a tensão mínima a ser aplicada a fim de que o fluido entre em movimento;

Viscosidade Plástica(VP): é a resistência que o fluido oferece ao escoamento como consequência primeira do atrito entre as lâminas que constituem a massa fluida;

Modelo de Potência: o modelo propõe a correlação linear entre o logaritmo da tensão de cisalhamento e o logaritmo da taxa de deformação. É caracterizado por dois parâmetros: índice de consistência ( $K'$ ) e índice de comportamento ( $n'$ );

Índice de Consistência ( $K'$ ): é a resistência que o fluido oferece ao escoamento como consequência primeira do atrito entre as lâminas que constituem a massa fluida;

Índice de Comportamento ( $n'$ ): expressa o afastamento do reograma (TXD versus S) do fluido em relação a um fluido newtoniano ( $n'=1$ ). Os fluidos com índice de comportamento menor que 1 são ditos pseudoplásticos, enquanto os que apresentam valores maiores do que 1 são chamados dilatantes;

Gel Inicial( $G_i$ ): é um indicativo, relativo e instantâneo da dificuldade que um fluido apresenta para reiniciar o movimento após a parada de dez segundos;

Gel Final( $G_f$ ): é um indicativo, relativo e instantâneo da dificuldade que um fluido apresenta para reiniciar o movimento após a parada de dez minutos.

#### **4.4.3.Equipamentos e Acessórios**

Viscosímetro Rotacional: é aquele constituído por cilindros coaxiais, sendo o externo (rotor) acionado por um motor com velocidade regulável, conforme Figura 3. O cilindro interno (bob) é suspenso e conectado a uma mola de torção que mede o torque exercido no “bob”, provocado pela força desenvolvida no fluido contido no espaço anular, quando da rotação do rotor. Conforme os manuais de seus fabricantes, os viscosímetros rotacionais com seis diferentes velocidades (3, 6, 100, 200, 300 e 600 rpm) apresentam para rotor, “bob” e mola as seguintes especificações descritas nas tabelas 4, 5 e 6;



**Figura 3 – Viscosímetro Rotacional, Conforme Item 3.1 da Norma ABNT - NBR 9830/87.**

**Tabela 4 – Dimensões dos Rotores do Viscosímetro.**

ROTOR	DIÂMETRO INTERNO (mm)	COMPRIMENTO ÚTIL (mm)
R1	36,83	58,4
R2	35,18	58,4
R3	51,73	58,4

**Tabela 5 – Dimensões dos “Bobs” do Viscosímetro.**

BOB	DIÂMETRO INTERNO (mm)	COMPRIMENTO ÚTIL (mm)
B1	34,49	38
B2	24,55	38
B3	17,25	38

**Tabela 6 – Constantes Elásticas da Mola do Viscosímetro.**

MOLA	FATOR f	B1	B2	B3
F 0,2	0,2	77,2	152,2	308,8
F 0,5	0,5	193	380,6	772
F 1,0	1,0	386	761	1544
F 2,0	2,0	772	1522	3088
F 3,0	3,0	1158	2283	4632
F 4,0	4,0	1544	3044	6176
F 5,0	5,0	1930	3805	7720
F 10,0	10,0	3860	7610	15440

Cronômetro: deve ter precisão de um segundo;

Copo Térmico: deve ter sistema que permita manter a temperatura constante ao longo do teste;

Termômetro Metálico: deve ter precisão de 1 °C.

#### **4.4.4.Procedimento para Determinação das Propriedades Reológicas**

##### Preparo da Pasta

Conforme item 6.3.

##### Homogeneização da Pasta

Conforme item 6.4.

Nota:

Tanto para testes em temperatura de superfície como para testes em temperatura de circulação, preparar uma nova pasta, ou seja, não utilizar a mesma pasta para os dois testes.

##### Preaquecimento do Copo do Viscosímetro

Para testes de reologia na temperatura de circulação do poço, aquecer previamente o copo do viscosímetro a mesma temperatura. Antes de verter a pasta no copo do viscosímetro colocar o conjunto rotor-“bob” na posição de ensaio de modo que fique posicionado no interior do mesmo.

##### Colocação da Pasta Dentro do Copo

Uma vez homogeneizada a pasta no consistômetro atmosférico, colocá-la dentro do copo do viscosímetro ( que deve estar previamente baixado) até o limite da linha existente dentro do mesmo. Para copos onde tal linha inexistente, estabelecer este nível previamente de modo a atingir a referência do rotor quando em funcionamento.

Instalar o copo no suporte e acionar o motor a 600 rpm. Alçar o conjunto até que o nível da pasta cubra a linha de referência do rotor. Executar esta operação em, no máximo, um minuto.

##### Leitura das Deflexões da Mola

Depois da colocação da pasta, tomar as leituras de deflexões da mola. Realizar a leitura inicial, correspondente a 600 RPM, após 60 segundos de rotação contínua. Neste instante, reduzir a velocidade para 300 RPM e, a partir daí, registrar as leituras posteriores correspondentes a 200, 100, 6 e 3 RPM.

Observar que as velocidades são reduzidas a cada 20 segundos e que as leituras devem ser feitas imediatamente antes de cada redução dessas velocidades.

##### Leituras para Determinação dos Géis Inicial (Gi) e Final (Gf)

Após a leitura de 3 RPM, aumentar a velocidade do motor para 600 RPM, mantendo-a por um minuto. Desligar o motor por dez segundos, no fim dos quais o motor, é, novamente ligado a 3 RPM. Anotar a deflexão máxima, correspondente à determinação do gel inicial (Gi).

Determinada esta leitura, desligar, mais uma vez, o motor por dez minutos, no fim dos quais o motor é ligado a 3 RPM. Anotar a deflexão máxima, correspondente à determinação do gel final (Gf).

#### **4.4.5. Cálculo das Propriedades Reológicas**

De posse das leituras das deformações da mola obtidas para as velocidades de 300, 200 e 100 RPM, aplicar o método da regressão linear para os modelos de Bingham e de potência, registrando o índice de correlação para cada modelo. O modelo cujo índice de correlação (r) mais se aproximar de 1 será o escolhido. Entretanto, se a diferença entre os índices de correlação dos dois modelos for menor do que 0,05, adotar o modelo de potência.

Para aplicação do método de regressão linear, são necessárias, pelo menos, três leituras de deflexão da mola menores que 300 RPM, inclusive. Em casos específicos, por exemplo pastas altamente viscosas, utilizar leituras de 6 e 3 RPM ou alterar a combinação rotor-“bob” ou ainda mudar a mola para outra com fator diferente, de modo a poder aplicar o método de regressão linear.

##### **4.4.5.1. Taxa de Deformação (TXD)**

Converter as velocidades rotacionais do viscosímetro, expressas em RPM, para taxa de deformação, expressa em  $\text{seg}^{-1}$  de acordo com a Tabela 7. Essa conversão depende da combinação rotor-“bob”.

$$TXD(\text{rpm}) = TXD(1) \times (\text{RPM}) \quad (5)$$

Onde:

TXD (rpm): taxa de deformação obtida na conversão de dada RPM do viscosímetro, expressa em  $\text{seg}^{-1}$ ;

TXD (1): taxa de deformação nominal de 1 RPM do viscosímetro para uma dada combinação rotor-“bob”, Tabela 7;

RPM: número de rotações por minuto do viscosímetro.

**Tabela 7 – Taxa de Deformação Nominal em 1 RPM para uma dada combinação rotor-“bob”.**

COMBINAÇÃO ROTOR - BOB	TAXA DE DEFORMAÇÃO NOMINAL EM 1 RPM TXD (1)
R1-B1	1,7034
R1-B2	0,3769
R1-B3	0,2683
R2-B1	5,4200
R2-B2	0,4084
R2-B3	0,2757
R3-B1	0,3770
R3-B2	0,2703
R3-B3	0,2358

#### **4.4.5.2. Tensão de Cisalhamento (S)**

Converter as leituras de deformação da mola para tensão de cisalhamento, através da equação 6:

$$S(rpm) = C \times f \times L(rpm) \quad (6)$$

Onde:

S (rpm): tensão de cisalhamento para uma dada RPM, expresso em lb/100 ft<sup>2</sup> ou em Pascal;

C: fator de conversão da tensão de cisalhamento para um dado “bob” – Tabela 8;

f: fator de mola – dado do fabricante;

L(rpm): leitura da deformação da mola obtida para dada RPM do viscosímetro.

**Tabela 8 – Fator de Conversão da Tensão de Cisalhamento para um Dado “Bob”.**

<b>BOB</b>	<b>C (lbf/100ft<sup>2</sup>)</b>	<b>C (Pascal)</b>
B1	1,068	5,11
B2	2,108	10,09
B3	4,272	20,45

#### **4.4.5.3. Limite de Escoamento (LE), Viscosidade Plástica (VP) e Índice de Correlação (r)**

Os valores de limite de escoamento (LE), viscosidade plástica (VP) e índice de correlação (r) são obtidos através da aplicação das equações 7, 8 e 9, respectivamente.

Utilizando o fator C expresso em Pascal (Tabela 8), os valores de viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE) obtidos das equações 7 e 8 são expressos, respectivamente, em Pa x seg. e Pa.

Utilizando o fator C expresso em lbf/100ft<sup>2</sup> (Tabela 8), os valores de viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE) obtidos das equações 7 e 8 são expressos, respectivamente, em lbf x seg/100ft<sup>2</sup> e lbf/100ft<sup>2</sup>. Converter viscosidade plástica para centipoise multiplicando o valor VP obtido da regressão linear por 478,70.

$$VP = \frac{\sum TXD(rpm_i)S(rpm_i) - \frac{\sum TXD(rpm_i) \sum S(rpm_i)}{n}}{\sum TXD(rpm_i)^2 - \frac{\sum TXD(rpm_i)^2}{n}} \quad (7)$$

$$LE = \frac{\sum S(rpm_i)}{n} - VP \frac{\sum TXD(rpm_i)}{n} \quad (8)$$

$$r = \sqrt{\frac{\sum TXD(rpm_i)S(rpm_i) - \frac{\sum TXD(rpm_i)\sum S(rpm_i)}{n}}{\left[\sum TXD(rpm_i)^2 - \frac{(\sum TXD(rpm_i))^2}{n}\right] \left[\sum S(rpm_i)^2 - \frac{(\sum S(rpm_i))^2}{n}\right]}} \quad (9)$$

#### **4.4.5.4. Índice de Comportamento (n'), Consistência (K') e correlação (r)**

Os valores do índice de comportamento (n'), do índice de consistência (K') e índice de correlação (r) são obtidos através da aplicação das equações 10, 11 e 12, respectivamente.

O valor do índice de comportamento (n') é adimensional.

Utilizando o fator C expresso em Pascal (Tabela 8), o valor do índice de consistência (K') obtido da equação 11 é expresso em Pa x seg<sup>n'</sup>.

Utilizando o fator C expresso em lbf/100ft<sup>2</sup> (Tabela 8), o valor do índice de consistência (K') obtido da equação 11 é expresso em lbf x seg<sup>n'</sup>/100ft<sup>2</sup>.

Dividir o valor obtido da regressão por 100 para obter K' em lbf x seg<sup>n'</sup>/ft<sup>2</sup>.

$$n' = \frac{\sum \log TXD(rpm_i) \log S(rpm_i) - \frac{\sum \log TXD(rpm_i) \sum \log S(rpm_i)}{n}}{\sum (\log TXD(rpm_i))^2 - \frac{(\sum \log TXD(rpm_i))^2}{n}} \quad (10)$$

$$K' = 10 \frac{\sum S(rpm_i)}{n} - VP \frac{\sum TXD(rpm_i)}{n} \quad (11)$$

$$r = \sqrt{\frac{\sum \log TXD(rpm_i) \log S(rpm_i) - \frac{\sum \log TXD(rpm_i) \sum \log S(rpm_i)}{n}}{\left[\sum (\log TXD(rpm_i))^2 - \frac{(\sum \log TXD(rpm_i))^2}{n}\right] \left[\sum (\log S(rpm_i))^2 - \frac{(\sum \log S(rpm_i))^2}{n}\right]}} \quad (12)$$

#### **4.4.5.5. Gel inicial (Gi) e Gel final (Gf)**

De posse das leituras das deformações da mola calcular os Géis inicial e final utilizando a equação 6, onde SD será gel inicial ou final.

#### **4.5. Determinação da Perda de Fluido das Pastas de Cimento**

Nota:

Este procedimento é aplicável até a temperatura de 180 °F. Para temperaturas superiores a 180 °F, consultar item 13.

#### **4.5.1. Objetivo**

Determinar a perda da fase líquida do volume de pasta de cimento contido em um filtro prensa API-ATAP, alta temperatura e alta pressão, através de um elemento filtrante, a 1000 psi e temperatura requerida pelo teste, durante trinta minutos.

Tal dado possibilita estimar a susceptibilidade da pasta de cimento de perder parte de sua fase aquosa para a formação.

#### **4.5.2. Aparelhagem e Equipamentos**

Filtro Prensa ATAP, alta temperatura e alta pressão: conforme API Spec 10, agosto de 1988 (Apêndice F, parágrafos F1b e F1c), dotado de jaqueta de aquecimento e termômetro, conforme Figura 4;



**Figura 4 – Filtro Prensa ATAP, Alta Temperatura e Alta Pressão,  
Conforme Norma API Spec 10.**

Elemento Filtrante: de dimensões exatas do seu receptáculo no filtro prensa, composto por uma peneira de aço ABNT-325, suportada por outra, igualmente de aço, ABNT-60. A área filtrante deve ser de 22,58 cm<sup>2</sup>;

Fonte de Pressão: a pressão será fornecida por nitrogênio ou outra fonte segura e inerte, capaz de manter uma pressão constante de 1000 psi;

Proveta: de 50 ml com graduação de 1 ml;

Cronômetro: com precisão de 1 segundo.

#### **4.5.3. Procedimento para Determinação da Perda de Fluido**

- ✓ Montar o filtro conforme as instruções fornecidas pelo fabricante;
- Aquecer o filtro até a temperatura de teste e mantê-lo nesta temperatura;
- ✓ Fechar a válvula de entrada do nitrogênio;

- ✓ Preparar e homogeneizar a pasta de cimento conforme itens 6.3 e 6.4, respectivamente;
- ✓ Verter a pasta para o filtro, tão rapidamente quanto possível, de forma que o nível da mesma fique aproximadamente 20 mm do ponto de apoio da peneira;
- ✓ Colocar a peneira no filtro e posicioná-la de modo que a peneira ABNT-325 fique voltada para dentro do filtro;
- ✓ Fechar o filtro imediatamente, segundo as instruções do fabricante. O tempo decorrido entre o fim da homogeneização e a aplicação da pressão não deve exceder a dois minutos;
- ✓ Fechar a válvula de saída do filtrado e posicionar o filtro dentro da jaqueta térmica de modo que essa válvula fique voltada para baixo;
- ✓ Aplicar uma pressão de 1000 psi;
- ✓ Abrir a válvula de entrada de nitrogênio;
- ✓ Posicionar a proveta graduada de forma a coletar o líquido filtrado. Abrir a válvula de saída do filtrado e, imediatamente, iniciar a cronometragem do tempo e medição do volume de filtrado;
- ✓ Proceder as leituras de filtrado a 15 segundos, 30 segundos, 1, 2 e 5 minutos do início da cronometragem, e, a partir de então, a cada 5 minutos de intervalo até o tempo máximo de 30 minutos. Se a desidratação ocorrer antes de 30 minutos, registrar e considerar o teste encerrado;
- ✓ No final do teste, fechar a fonte de pressão e a válvula de entrada de nitrogênio. Despressurizar a mangueira acoplada ao filtro por meio da válvula de alívio. Desconectar a mangueira do filtro. Levá-lo para resfriar em água corrente. A pressão no interior do filtro é aliviada com a abertura da válvula de entrada do nitrogênio somente após o resfriamento do mesmo.

#### **4.5.4. Resultados**

Para os testes de filtração em um período de 30 minutos, calcular a perda de fluido multiplicando por dois o volume de fluido coletado durante o teste. Para os testes que mostram uma desidratação da pasta em um tempo inferior a 30 minutos, extrapolar o volume de filtrado para um tempo igual a 30 minutos, mediante a equação 13:

$$Q_{30} = \frac{2 \times Q_t \times 5,477}{\sqrt{t}} \quad (13)$$

Onde:

$Q_{30}$ : perda de fluido estipulado a um tempo de 30 minutos, em centímetros cúbicos;

$Q_t$ : 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;

Expressar o resultado em centímetros cúbicos e mencionar o tempo final de teste.

Obs.: atentar para o fato de que pastas decantadas podem apresentar resultados falsos de perda de fluido.

## **4.6.Determinação de Água Livre em Pastas de Cimento**

### **4.6.1.Objetivo**

Determinar o volume da fase sobrenadante sem característica cimentante obtido em 250 ml de pasta de cimento, após o repouso de duas horas, à temperatura de 80 °F.

Tal dado possibilita estimar a susceptibilidade de uma pasta em ter seu volume total efetivo reduzido.

### **4.6.2.Aparelhagem**

Proveta de vidro: com graduação de 250 ml e precisão de 2 ml, sem tampa. A coluna graduada não deve ter menos de 232 mm, nem mais de 248 mm de comprimento;

Placa de aço: com espessura mínima de 6,4 mm;

Borracha: com espessura mínima de 20 mm.

### **4.6.3.Procedimento para Determinação da Água Livre**

- ✓ Preparar e homogeneizar a pasta de cimento conforme descrito nos itens 6.3 e 6.4, respectivamente;
- ✓ Remisturar a pasta de cimento durante um período de 35 segundos, a 12000 RPM 500 RPM no “Waring Blender”;
- ✓ Verter a pasta na proveta até o nível de 250 ml, vedando-a para impedir a evaporação, assentá-la sobre a placa de aço suportada por materiais que absorvam vibrações, tais como, espuma, e colocá-la em local isento de vibração;
- ✓ Remover da proveta, por meio de seringa, a fase sobrenadante desenvolvida após um período de duas horas. Medir o volume em aparelhagem aferida de acordo com a Tabela 9;

**Tabela 9 – Aparelhagem para Medição de Volume da Fase Sobrenadante de Pastas de Cimento.**

<b>VOLUME DA FASE SOBRENADANTE (ml)</b>	<b>CAPACIDADE VOLUMÉTRICA DO APARELHO (ml)</b>	<b>PRECISÃO (ml)</b>
0 a 5	5	0,1
5 a 10	10	0,2
Maior que 10	proveta	2,0

### **4.6.4.Resultados**

Expressar o volume da fase sobrenadante, denominado conteúdo de água livre, determinado no item 9.3, em mililitros.

#### **4.7.Determinação do Tempo de Espessamento das Pastas de Cimento**

Advertência:

Observar, cuidadosamente, as recomendações do fabricante do equipamento, assim como todas as suas limitações. Usar óculos de segurança com anteparo lateral e luvas protetoras contra calor.

##### **4.7.1.Objetivo**

Determinar o tempo para uma pasta de cimento atingir 100 unidades Bearden (Uc) em condição dinâmica sob pressão e temperatura preestabelecidas.

Tal dado possibilita estimar o tempo disponível para realizar uma operação de cimentação.

##### **4.7.2.Definições**

Tempo de Espessamento(TE): é o tempo requerido para que uma pasta de cimento atinja 100 Uc nas condições de ensaio;

Unidade Bearden (Uc): número adimensional que representa a resistência oferecida pela pasta de cimento ao movimento das palhetas do consistômetro pressurizado, medida pelo grau de deflexão da mola do potenciômetro desse aparelho, através de torques equivalentes, conforme tabela 10;

**Tabela 10 – Torque Equivalente x Consistência da Pasta.**

<b>TORQUE EQUIVALENTE (g x cm)</b>	<b>MASSA <sup>(A)</sup> (g)</b>	<b>CONSISTÊNCIA DA PASTA EM UNIDADES BEARDEN <sup>(B)</sup> (Uc)</b>
260	50	9
520	100	22
780	150	35
1040	200	48
1300	250	61
1560	300	74
1820	350	87
2080	400	100

(A) Para um mecanismo de potenciômetro com raio igual a 52 mm.

(B) As unidades Bearden de consistência (Uc) são adimensionais.

Bombeabilidade: são os pares de pontos relacionando unidades Bearden e percentuais do tempo de espessamento;

Tempo de Bombeabilidade(TB): é o tempo requerido para que a pasta de cimento atinja 50 Uc nas condições de ensaio.

### **4.7.3.Equipamentos**

Consistômetro Pressurizado: é constituído, essencialmente, por um recipiente em uma câmara de pressão capaz de suportar as pressões e temperaturas descritas na tabela 11, veja Figura 5.



**Figura 5 – Consistômetro Pressurizado, Conforme Item 4.1 da Norma ABNT - NBR – 9829/87.**

O espaço entre a célula e as paredes do vaso de pressão deve ser completamente preenchido com óleo mineral<sup>1</sup>.

O aparelho deve dispor de um elemento aquecedor, capaz de elevar a temperatura deste banho de óleo à taxa mínima de 3 °C por minuto, e de termopares, para determinar a temperatura do banho de óleo e da pasta de cimento. A célula deve girar à velocidade de (150 – 15) rpm.

A consistência da pasta de cimento é indicada pelo grau de deformação de uma mola helicoidal que liga as palhetas agitadoras a um potenciômetro.

As palhetas agitadoras e todas as peças de metal da célula expostas ao cimento são confeccionadas em ligas resistentes à corrosão.

### **4.7.4.Procedimento para Determinação do Tempo de Espessamento**

#### Enchimento da Célula:

A pasta de cimento, preparada de acordo com a NBR 9826, deve ser imediatamente vertida na célula. Durante esta operação de enchimento, a pasta restante no copo do misturador deve ser agitada ligeiramente, para impedir sua segregação.

---

<sup>1</sup> O óleo mineral deve atender às seguintes especificações:

Viscosidade @ 38 °C: 6 cp. a 65 cp.

Calor Específico: 0,5 cal/g°C

Condutividade Térmica: 0,02 cal/s cm °C

Densidade: 0,86

O ponto de fulgor deve atender aos requisitos de segurança do aparelho.

Quando a célula estiver completamente cheia, a base deve ser atarraxada, tomando-se o cuidado de assegurar que todo o ar seja eliminado. O tampão central deve ser então atarraxado com firmeza, colocando-se a célula na câmara de pressão e fazendo-a girar. A seguir, fixar o potenciômetro na posição correta e encher a câmara de pressão com óleo mineral, eliminando o ar através do respiradouro no topo. Esta operação, enchimento e vedação da célula, sua colocação na câmara de pressão, vedação e eliminação de ar desta última e colocação da aparelhagem em operação, deve ser completada, no máximo, cinco minutos após a preparação da pasta.

#### Controle de Temperatura:

Durante o período de teste, a temperatura da pasta de cimento, determinada com um termopar posicionado no centro da célula, e a pressão no recipiente devem ser aumentadas de acordo com a programação indicada na Tabela 11. Quando a temperatura inicial da pasta for maior que 27 °C (80 °F), o aquecimento só deve ser iniciado após decorrido o período correspondente.

**Tabela 11 – Programação de Pressão e Temperatura para o Teste do Tempo de Espessamento.**

TEMPO (min)	PRESSÃO kPa (psi)	TEMPERATURA °C (°F)
0	6900 (1000)	27 (80)
2	9000 (1300)	28 (83)
4	11000 (2600)	30 (86)
6	13100 (2000)	32 (90)
8	15200 (2200)	34 (93)
10	17300 (2500)	36 (96)
12	19300 (2800)	37 (99)
14	21400 (3100)	39 (102)
16	23400 (3400)	41 (106)
18	25500 (3700)	43 (109)
20	27600 (4000)	44 (112)
22	29600 (4300)	46 (115)
24	31700 (4600)	48 (119)
26	33800 (4900)	50 (122)
28	35600 (5160)	52 (125)

#### 4.7.5. Resultados

Tempo de Espessamento: nos testes com temperatura inferior a 200 °F, o tempo de espessamento (TE) é o tempo decorrido entre a aplicação inicial de pressão e a temperatura no consistômetro e a obtenção da voltagem equivalente a 100 Uc com base na calibração do potenciômetro em uso.

Naqueles sob temperatura igual ou superior a 200 °F, interromper o teste assim que for atingida a voltagem equivalente a 75 Uc. Em seguida, extrapolar linearmente para 100 Uc, utilizando os pontos de 70 Uc e 75 Uc e seus respectivos tempos.

Tempo de Bombeabilidade: a partir da curva de consistência, obter o tempo decorrido para que a pasta de cimento atinja 50 Uc.

Consistência Inicial da Pasta: a partir do dado de voltagem indicado quando da aplicação inicial da pressão e temperatura, convertê-lo com base na equação ou no gráfico de calibração da mola do potenciômetro para unidades de consistência (Uc).

Consistência da Pasta, em Uc, em Função do Tempo de Teste: através da equação ou do gráfico de calibração do potenciômetro, determinar a voltagem equivalente a 25, 50 e 75 Uc, e por meio do gráfico de teste (que relaciona voltagem com tempo), ler o tempo correspondente a cada uma das consistências indicadas.

Bombeabilidade: calcular o tempo em minutos correspondentes a 0%, 25%, 50% e 75% do tempo de espessamento (TE) e ler no gráfico obtido a voltagem relacionada a cada um dos tempos calculados. A partir dos dados de voltagem e utilizando a equação ou o gráfico de calibração da mola do potenciômetro, determinar as consistências em Uc correspondentes aos tempos acima.

Curva de Consistência: a partir dos dados de bombeabilidade e consistência da pasta, grafar a curva de consistência gerada durante o teste.

#### **4.8. Determinação da Resistência Compressiva das Pastas de Cimento**

##### **4.8.1. Objetivo**

Determinar a resistência à compressão da pasta de cimento endurecida. Tal dado possibilita estimar a resistência que a pasta endurecida apresentará no poço.

##### **4.8.2. Equipamentos**

Incluem-se todos os equipamentos e acessórios descritos no item 3 da NBR 9828/87, com exceção dos moldes descritos no item 3.1.1 que podem ter mais de três cubos por unidade, e:

Câmara de Cura: deve suportar pressões de operação de até 3000 psi (20,7 Mpa) e temperaturas de operação de até 460 °F (238 °C). A câmara deve dispor de uma válvula de alívio, de um mecanismo automático de correção de pressão e de uma capacidade de aquecimento que eleve o banho de cura de 80 °F ± 5° F (27 °C ± 3 °C) a 364 °F ± 5° F (184 °C ± 3 °C) em 60 minutos. Um indicador de temperatura (termopar) na faixa de 0 a 400 °F (-18 °C a 204 °C), com divisão de escala de pelo menos 5 °F (3 °C), calibrado com precisão de 1%, deve ser usado para medir a temperatura interna da câmara de cura. A capacidade volumétrica interna mínima da câmara de cura é de três corpos-de-prova;

Paquímetro: com precisão de 0,1 mm.



**Figura 6 – Câmara de Cura, Conforme Item 3.2 da norma ABNT - NBR 9828/87.**

### **4.8.3.Procedimento para Determinação da Resistência Compressiva**

#### **4.8.3.1.Preparação dos Moldes**

Os moldes devem ser preparados da seguinte maneira:

- a) as faces internas das formas e as superfícies de contato das placas devem receber uma camada fina de graxa;
- b) as superfícies de contato entre as duas metades da forma devem ser, também, revestidas com graxa, de modo a deixar a junta impermeável quando a forma for fechada;
- c) o excesso de graxa deve ser removido das faces internas dos moldes fechados prestando especial atenção aos cantos;
- d) os moldes devem ser colocados sobre uma placa dotada de uma fina camada de graxa;
- e) é necessário que seja aplicada graxa à linha de contato externo entre a forma e a placa da base.

#### **4.8.3.2.Preparo e Colocação da Pasta**

- ✓ Preparar a pasta de cimento conforme item 6.3;
- ✓ Colocar a pasta nos moldes com auxílio de espátula, em duas camadas de alturas aproximadamente iguais, recebendo cada camada 25 golpes de soquete, distribuídos uniformemente por camada. Colocar a pasta em todos os compartimentos do molde antes de se iniciar a operação de socamento;
- ✓ Agitar a pasta a ser utilizada para a segunda camada no próprio misturador com a espátula, de modo a evitar a segregação. Encher o molde com a segunda camada até o transbordamento, sendo o excesso de pasta removido após socamento, por meio de régua metálica. Cobrir o molde com a placa superior engraxada;
- ✓ Utilizar no mínimo três corpos-de-prova para cada determinação de resistência à compressão. Descartar os corpos-de-prova dos moldes que mostrarem sinais de vazamento.

### **4.8.3.3. Cura dos Corpos-de-Prova**

#### **Cura à Pressão Atmosférica**

Imediatamente após moldar e cobrir os corpos-de-prova, imergi-los em banho mantido à temperatura de cura.

##### *a) Período de Cura*

Os períodos de cura recomendados são de 8, 12, 18, 24, 36, 48 e 72 horas. Entretanto, este período pode ser alterado se solicitado.

##### *b) Desmoldagem dos Corpos-de-Prova*

Desmoldar os corpos-de-prova e removê-los para o banho de resfriamento 45 minutos antes da ruptura, permanecendo neste durante, no mínimo, 35 minutos. Medir os corpos-de-prova conforme item?

#### **Cura Acima da Pressão Atmosférica**

Proceder da seguinte forma:

- ✓ Imergir os corpos-de-prova no banho da câmara de cura imediatamente após serem moldados e cobertos. A câmara de cura deve estar à temperatura de 80 °F ± 5 °F (27 °C ± 3 °C);
- ✓ Aquecer e pressurizar a câmara de cura conforme os Schedules propostos pela API Spec 10, apêndice D, Tabela D-1, Agosto de 1988.

##### *a) Período de Cura*

Os períodos de cura recomendados são de 8, 12, 18, 24, 36, 48 e 72 horas. Entretanto, este período pode ser alterado se solicitado.

##### *b) Cura dos Corpos-de-Prova*

Desligar o aquecimento e o mecanismo automático de correção de pressão da câmara de cura uma hora e 45 minutos antes do rompimento dos corpos-de-prova. Durante os primeiros 50 minutos após o desligamento, com tolerância de + 5 minutos, reduzir a temperatura com ou sem ajuda de um sistema de refrigeração, sem liberação da pressão além da causada pela redução da temperatura.

##### *c) Desmoldagem*

Liberar lentamente a pressão para evitar danos aos corpos-de-prova. Removê-los dos moldes para um banho de água a 80 °F ± 5 °F (27 °C ± 3 °C).

### Medição dos Corpos-de-Prova

Retirar os corpos-de-prova do banho frio, enxugá-los com papel absorvente e medir as dimensões com paquímetro, correspondentes às face a ser rompida, que é aquela perpendicular à face de moldagem. Não ultrapassar cinco minutos nessa operação. Colocar os corpos na prensa e rompê-los.

### Ensaio de Compressão

Para corpos-de-prova que apresentam resistências à compressão abaixo de 500 psi, aplicar uma taxa de carga de aproximadamente 1000 psi por minuto. Para resistências acima de 500 psi, aplicar uma carga de aproximadamente 4000 psi por minuto.

#### 4.8.4. Resultados

Reportar a resistência individual de cada corpo-de-prova, suas dimensões e a resistência média.

##### 4.8.4.1. Resistência Individual

Calcular a resistência à compressão de cada corpo-de-prova dividindo a carga de ruptura pela área da seção transversal. Quando a variação de um dos lados da seção superior for menor ou igual 1,6 mm, a seção transversal utilizada no cálculo corresponder à área real medida. Caso essa variação seja maior que 1,6 mm, utilizar no cálculo a área nominal, isto é, 4 in<sup>2</sup> (2850 mm<sup>2</sup>). Expressar o resultado em psi em números inteiros e em MPa com arredondamento de décimos.

##### 4.8.4.1. Resistência Média

Calcular a resistência à compressão, realizando a média das resistências individuais de no mínimo três corpos-de-prova. Expressar o resultado em psi em números inteiros e em MPa com arredondamento de décimos. Não considerar no cálculo da resistência média o corpo-de-prova que apresentar desvio de 10% da média.

### 4.9. Determinação do Peso Específico das Pastas de Cimento

#### 4.9.1. Objetivo

Medir o peso específico aparente e o peso específico real de pastas de cimento.

#### **4.9.2. Definições**

Peso Específico Aparente: é o peso de uma pasta de cimento por unidade de volume, podendo conter uma quantidade de ar aprisionada na mesma. O peso específico aparente é determinado na balança de lama.

Peso Específico Real: ou simplesmente peso específico. É o peso de uma pasta de cimento por unidade de volume cuja quantidade de ar aprisionada é desprezível. O peso específico real é determinado em balança do tipo pressurizada.

#### **4.9.3. Equipamentos**

Balança de Lama: conforme descrito na API RP13B – Seção 1 – Maio de 1982. Ver Figura 7;

Balança do Tipo Pressurizada: Conforme descrito na API( Spec 10 – Apêndice C – Agosto de 1988. Ver figura 8;

Bastão Metálico: 6mm de diâmetro por 25 cm de comprimento.

#### **4.9.4. Determinação do Peso Específico**

##### **4.9.4.1. Determinação do Peso Específico Aparente**

- ✓ Verificar se a balança encontra-se limpa. Se preciso, lavá-la e enxugá-la com um pano ou papel absorvente. Certificar-se, com água doce, que a balança está calibrada. A superfície na qual será realizado o ensaio deve ser perfeitamente plana e horizontal, o que deve ser conferido pelo indicador de nível da própria balança;
- ✓ Aspergir com fluido lubrificante a região de contato do braço da balança com a sua base;
- ✓ Preparar a pasta conforme o item 6.3 e vertê-la no copo da balança até um nível ligeiramente abaixo da sua borda;
- ✓ Com bastão metálico, socar 25 vezes a pasta dentro do copo para eliminar as bolhas de ar aprisionadas na mesma;
- ✓ Verter mais um pouco de pasta no copo até quase o transbordo da mesma e colocar a tampa, girando-a lentamente e observando a saída pelo orifício.
- ✓ Com o dedo polegar pressionando o orifício, lavar e enxugar a balança antes de colocá-la sobre a sua base;
- ✓ Deslocar o cursor até o equilíbrio, verificado por meio da centralização da bolha do indicador de nível;
- ✓ Efetuar a leitura na escala desejada, observando a indicação da seta no cursor.



**Figura 7 – Balança de Lama, Conforme Descrito na Norma API RP13B – Maio de 1982.**

#### **4.9.4.2. Determinação do Peso Específico Real**

- ✓ Verificar se a balança pressurizada encontra-se limpa. Se preciso, lavá-la e enxugá-la com um pano ou papel absorvente;
- ✓ Certificar-se, com água doce, que a balança está calibrada;
- ✓ Limpar e lubrificar os “o”-rings da válvula e da tampa. A superfície na qual será realizado o ensaio deve ser perfeitamente plana e horizontal, o que deve ser conferido pelo indicador de nível da própria balança;
- ✓ Aspergir com fluido lubrificante a região de contato do braço da balança com a sua base;
- ✓ Preparar a pasta conforme o item 6.3 e vertê-la no copo da balança até um nível ligeiramente abaixo da sua borda;
- ✓ Com bastão metálico, socar 25 vezes a pasta dentro do copo para eliminar as bolhas de ar aprisionadas na mesma;
- ✓ Verter mais um pouco de pasta no copo até quase o seu transbordo;
- ✓ Verificar se a válvula da tampa está aberta e ajustar a tampa, observando a saída de pasta pela válvula;
- ✓ Levantar a válvula fechando-a;
- ✓ Lavar a balança e enroscar o anel da tampa;
- ✓ Com o auxílio do êmbolo (bomba), injetar pasta, pressurizando-a através da válvula no copo. Quando não conseguir injetar mais pasta, liberar a pressão sobre o pistão do êmbolo. O pistão se movimenta para cima e, rapidamente, retirar o êmbolo. Imediatamente a válvula se fecha, impedindo a saída de pasta;
- ✓ Lavar a balança e enxugá-la com um pano limpo ou papel absorvente;
- ✓ Colocar a balança sobre a sua base e deslocar o cursor até o equilíbrio, verificado por meio da centralização da bolha do indicador de nível;
- ✓ Efetuar a leitura na escala desejada, observando a indicação da seta no cursor;
- ✓ Após o teste, aliviar a pressão no copo antes de abrir a tampa. Isso é feito reconectando o êmbolo vazio e pressionando o pistão sobre a válvula da tampa até que o anel possa ser facilmente reconectado.



**Figura 8 – Balança Pressurizada, Conforme Descrito na Norma API Spec 10 –Apêndice C – Agosto de 1988.**

#### **4.9.5.Resultados**

Expressar o resultado do peso específico aparente e do peso específico real em lb/gal e g/cm<sup>3</sup>, com precisão de décimos e centésimos respectivamente, sendo utilizado o fator de transformação de 0,12 lb/gal para g/cm<sup>3</sup>.

### **5.Atividades Desenvolvidas pelo Estagiário Durante o Estágio**

#### **5.1.Testes de Géis de Fraturamento**

Durante o período de estágio foram realizados diversos testes com géis de fraturamento e suas matérias-primas com o objetivo de determinar propriedades de relevância para o bom desempenho das atividades de fraturamento.

#### **5.1.1.Determinação do Ponto de Fulgor**

##### **5.1.1.1.Materiais e Reagentes**

- ✓ Água Industrial;
- ✓ Etanol;
- ✓ Metanol;
- ✓ KCl;
- ✓ GW 38 (gelificante);
- ✓ INFLO 45 (tensoativo);
- ✓ CLAYMASTER (estabilizador de argilas );
- ✓ FERROTROL 110;
- ✓ GM 55 (gelificante);

### **5.1.1.2.Procedimento Experimental**

#### **Preparação dos Pré-Géis**

Em um béquer de 600 ml adicionou-se as quantidades de cada componente, descritas nas Tabela 12 e 13. A mistura foi agitada em um agitador mecânico durante 30 minutos.

**Tabela 12 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Pré-Gel Medallion 4500.**

<b>COMPONENTE</b>	<b>CONCENTRAÇÃO</b>	<b>QUANTIDADE P/ 500 ML</b>
Água destilada	70%	350 ml
Etanol	30%	150 ml
KCl	2%	10,00 g
GW 38	45 lb/1000 gal	2,70 g
INFLO 45	2 gal/1000 gal	1,00 ml
CLAYMASTER	1 gal/1000 gal	0,50 ml

**Tabela 13 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Pré-Gel Methofrac 5000.**

<b>COMPONENTE</b>	<b>CONCENTRAÇÃO</b>	<b>QUANT. P/ 500 ML</b>
Metanol	500 gal/1000 gal	500 ml
Ferrotrol 110	0,5 lb/1000 gal	0,03 g
GM 55	50 lb/1000 gal	3,00 g

A determinação do ponto de fulgor dos fluidos em estudo foi realizada no Laboratório de Tensoativos do Departamento de Engenharia Química da UFRN, com o auxílio de equipamento para determinação de Ponto de Fulgor e Ponto de Combustão da marca ELCAR, conforme a Norma ASTM D 92.

### **5.1.2.Determinação de Tensão Superficial**

#### **5.1.2.1.Materiais e Reagentes**

- ✓ Água Industrial;
- ✓ Etanol;
- ✓ Metanol;
- ✓ Diesel
- ✓ QAV
- ✓ N-parafina
- ✓ GW 38 e GW-27 (gelificantes);
- ✓ INFLO 45 (tensoativo);
- ✓ GM 55 (gelificante);

**5.1.2.2.Procedimento Experimental****Preparação dos Pré-Géis**

Em um béquer de 600 ml adicionou-se as quantidades de cada componente, descritas nas Tabelas 14, 15, 16 e 17. A mistura foi agitada em um agitador mecânico durante 30 minutos.

**Tabela 14 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Pré-Gel Spectrafrac 4000.**

<b>COMPONENTE</b>	<b>CONCENTRAÇÃO</b>	<b>QUANTIDADE P/ 500 ML</b>
Água destilada	90%	450 ml
GW 27	40 lb/1000 gal	2,40 g
INFLO 45	2 gal/1000 gal	1,00 ml

**Tabela 15 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Pré-Gel Spectrafrac 4000 + 10% Etanol.**

<b>COMPONENTE</b>	<b>CONCENTRAÇÃO</b>	<b>QUANTIDADE P/ 500 ML</b>
Água destilada	90%	450 ml
Etanol	10%	50 ml
GW 27	40 lb/1000 gal	2,40 g
INFLO 45	2 gal/1000 gal	1,00 ml

**Tabela 16 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Pré-Gel Medallion 4500.**

<b>COMPONENTE</b>	<b>CONCENTRAÇÃO</b>	<b>QUANTIDADE P/ 500 ML</b>
Água destilada	70%	350 ml
Etanol	30%	150 ml
GW 38	45 lb/1000 gal	2,70 g
INFLO 45	2 gal/1000 gal	1,00 ml

**Tabela 17 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Pré-Gel Methofrac 5000.**

<b>COMPONENTE</b>	<b>CONCENTRAÇÃO</b>	<b>QUANTIDADE P/ 500 ML</b>
Metanol	500 ml	500 ml
GM 55	50 lb/1000 gal	3,00 g

A determinação da tensão superficial fluidos em estudo foi realizada no Laboratório de Engenharia Bioquímica do Departamento de Engenharia Química da UFRN, com o auxílio de equipamento para determinação de tensão superficial da marca CSC.

## **5.2.Determinação da Densidade Bulk da Calcita**

### **5.2.1.Materiais e Equipamentos**

- ✓ Água Destilada;
- ✓ Calcita 40/60;
- ✓ Calcita 250;
- ✓ Calcita micronizada;
- ✓ Calcita 40/60 (80%)+calcita 250 (15%)+calcita micronizada (5%);
- ✓ Picnômetro.

### **5.2.2.Procedimento Experimental**

1. Determinou-se com precisão o volume do picnômetro;
2. O picnômetro foi lavado com água destilada e secou-se a sua superfície externa;
3. Colocou-se cuidadosamente no seu interior cerca de 1 g do material sólido, determinando-se sua massa com precisão;
4. Colocou-se água até cerca da metade do volume do picnômetro e mergulhando-o em um béquer contendo água destilada em ebulição para remover as bolhas de ar que ficaram aderidas à superfície do sólido;
5. O picnômetro foi mergulhado em um béquer com água à temperatura ambiente durante 10 min. Trocou-se a água do béquer algumas vezes;
6. Retirou-se o picnômetro do béquer, completou-se o seu volume com água destilada, tampando-o e secando-se a sua superfície;
7. Pesou-se o picnômetro contendo a água e o sólido e determinou-se a massa de água por diferença;
8. O volume de água foi determinado dividindo-se a sua massa por sua densidade;
9. O volume de sólido foi determinado como a diferença entre o volume do picnômetro e o volume de água;
10. Determinou-se a densidade do sólido dividindo a sua massa pelo seu volume.

## **5.3.Resultados e Discussões**

### **5.3.1.Pontos de Fulgor dos Fluidos em Estudo**

A Tabela 18 mostra os pontos de fulgor dos fluidos em estudo.

**Tabela 18 – Pontos de Fulgor dos Fluidos Água Industrial + 30% Etanol, Etanol, Metanol, Pré-Gel Medallion 4500 e Pré-Gel Methofrac 5000.**

<b>FLUIDOS</b>	<b>PONTO DE FULGOR</b>	
Água Industrial + 30% Etanol	40 °C	2 °C
Etanol	24 °C	2 °C
Metanol	18 °C	2 °C
Pré-Gel Medallion 4500	46 °C	2 °C
Pré-Gel Methofrac 5000	24 °C	2 °C

Conforme pode ser visto na Tabela 18, os pontos de fulgor dos pré-géis são superiores aos pontos de fulgor dos seus principais constituintes.

### **5.3.2. Percentual ótimo de KCl no Gel ELASTRAFRAC**

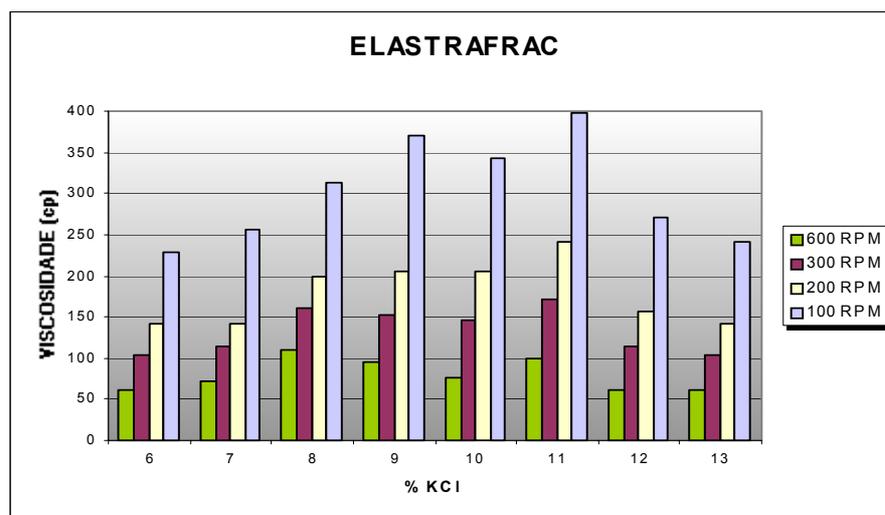
Em um misturador waring blender (ver Figura 1) adicionou-se as quantidades de cada componente, descritas na Tabela 19:

**Tabela 19 – Quantidades de Componentes em 500 ml de Gel ELASTRAFRAC.**

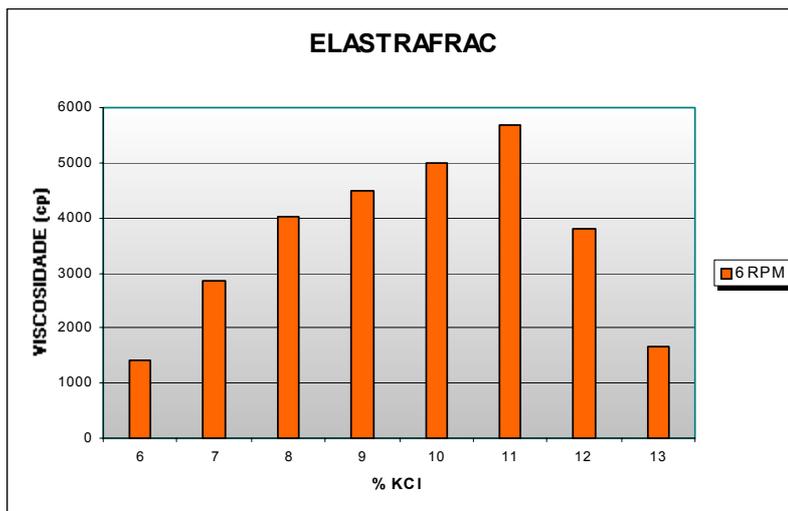
COMPONENTE	CONCENTRAÇÃO	QUANTIDADE P/ 500 ML
Água	500 ml	460 ml
KCl	6,0 - 13,0%	30 - 65 g
BF-33	0,9 %	4,5 ml
MA-1	2,5 %	12,5 ml

A mistura foi agitada a 4000 rpm e o pH do meio reacional foi ajustado em 8,5 utilizando-se a solução BF9 L.

As viscosidades a 6, 100, 200, 300 e 600 rpm foram determinadas com o auxílio de um viscosímetro rotacional (ver Figura 3). Os resultados são mostrados nas Figuras 9 e 10.



**Figura 9 – Viscosidade do ELASTRAFRAC a 100, 200, 300 e 600 rpm em Função do Percentual de KCl.**



**Figura 10 – Viscosidade do gel ELASTRAFRAC a 6 rpm em Função do Percentual de KCl.**

Conforme figuras 9 e 10, a um percentual de 11% de KCl o gel ELASTRAFRAC apresentou maiores viscosidades do que em outros percentuais. Este resultado apenas confirma resultados obtidos em testes feitos anteriormente na empresa BJ Services.

### **5.3.3. Tensão Superficial dos Fluidos em Estudo**

A tabela 20 mostra a tensão superficial dos fluidos em estudo.

**Tabela 20 – Tensão Superficial dos Fluidos em Estudo.**

FLUIDOS	TENSÃO SUPERFICIAL (dinas/cm)
Água Industrial	72,0
Etanol	24,5
Metanol	24,5
Diesel	30,0
QAV	27,5
N-parafina	27,5
Pré-gel Spectrafrac 4000	53,0
Pre-gel Spectrafrac 4000 + 10% etanol	53,5
Pre-gel Methofrac 5000	23,5
Pré-gel Medallion 4500 + 30% etanol	37,0

Podemos notar que os pré-géis à base de álcool apresentam menores tensões superficiais do que os pré-géis à base de água.

### 5.3.4. Densidade Bulk da Calcita

A tabela 21 mostra a densidade da calcita a várias granulometrias.

**Tabela 21 – Densidade da Calcita a Várias Granulometrias.**

<b>CALCITA</b>	<b>DENSIDADE (g/cm<sup>3</sup>)</b>
Calcita 40/60	2,263
Calcita micronizada	2,585
Calcita 250	2,465
Calcita 40/60 (78,8%)+ Calcita 250 (14,8%) + Calcita micron.(6,4%)	2,469

Podemos notar pelos resultados obtidos que a densidade bulk da calcita pouco varia com a diferença de granulometria.

### 5.3.5. Testes de Propriedades de Pastas de Cimento

Durante o período de estágio foram realizados diversos testes com pastas de cimento, uma vez que esta é uma atividade rotineira no laboratório de cimentação da BJ. Portanto, como ilustração a Tabela 22 mostra as principais propriedades de uma pasta de cimento projetada neste laboratório.

**Tabela 22 – Principais Propriedades da Pasta de cimentoMPA-3.**

<b>Pasta: MPA-3</b>						<b>Companhia: BJ</b>					
<b>Campo*:</b> ARG		<b>G.G.:</b> 2,3 °F/100pé		<b>Profundidade:</b> 380 m		<b>BHST:</b> 109 °F		<b>BHCT:</b> 84 °F			
<b>Reologia</b>											
Temperatura: 80 °F Pressão: 1 atm						Temperatura: 84 °F Pressão: 1 atm					
600	300	200	100	6	3	600	300	200	100	6	3
199	121	89	53	8	5	185	107	80	49	9	7
VP: 102.05cP LE: 21 lbf/100pé <sup>2</sup> Gel <sub>10s</sub> : 8 lbf/100pé <sup>2</sup> Gel <sub>10min</sub> : 28 lbf/100pé <sup>2</sup>						VP: 87.04 cP LE: 22.07 lbf/100pé <sup>2</sup> Gel <sub>10s</sub> : 8 lbf/100pé <sup>2</sup> Gel <sub>10min</sub> : 26 lbf/100pé <sup>2</sup>					
<b>Massa específica</b>						<b>Filtrado</b>					
Temperatura: 20°C Pressão: 1 atm 13 lb/gal						Temperatura: 84 °F Pressão: 1000psi 88 mL / 30min.					
<b>Água livre</b>						<b>Resistência à Compressão</b>					
Temperatura: 80°F Pressão: 1 atm 0 mL / 2h						BHST: 109 °F Pressão final: 800 psi 750 psi					
<b>Tempo de Espessamento</b>											
<b>Bombeabilidade (uc)</b>						<b>Tempo (min.)</b>					
0%	25%	50%	75%			50 uc	100 uc				
20	18	18	20			89	92				

## **6. Bibliografia**

CEMENTING LABORATORY MANUAL – BJ SERVICES.

Lullo, G. et al., “Toward Zero Damage: New Fluid Points the Way”, SPE 69453, Março 2001.

NORMA API – American Petroleum Institute - SPECIFICATION 10 A - JAN/95.

NORMA API - American Petroleum Institute - SPECIFICATION 10 B - DEZ/97.

NORMAS ABNT – NBR 9825/9826/9827/9828/9829/9830/9831 - MAI/87.

PETROGUIA - DEPER - CENPES – PETROBRAS.

PROCELAB – Procedimentos e Métodos de Laboratório Destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos – DEPER - CENPES – PETROBRAS.

Samuel, M.M. et al., “Polimer Free-Fluid for Fracturing Applications”, SPE Drill. & Completion, Dezembro 1999.