

Monografia de Graduação

**Estudo de Sistemas:
Petróleo/Água/Tensoativo para
aplicação na recuperação avançada do
Petróleo**

Karla Silvana Menezes Gadelha de Sousa

Natal

GADELHA DE SOUSA, Karla Silvana Menezes - Estudo de Sistemas: Petróleo/Água/Tensoativo para aplicação na recuperação avançada do Petróleo. Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Áreas de Concentração: Engenharia de Processos e Processo de Separação, Natal/RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Lins de Barros Neto

Co-orientador: Prof. Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

RESUMO: Os métodos de recuperação são desenvolvidos para se obter uma produção maior do que aquela que se obteria, caso apenas a energia natural do reservatório fosse utilizada. Um aspecto que deve ser observado é que o fator de recuperação é um número que representa o que se espera produzir do reservatório e que depende fortemente do mecanismo de produção dessa jazida. O fluido injetado, que também recebe o nome de fluido deslocante, deve empurrar o óleo, chamado de fluido deslocado, para fora dos poros da rocha e ao mesmo tempo ir ocupando o espaço deixado à medida que vai sendo expulso. Mesmo na porção do reservatório invadida pelo fluido deslocante, nem todo o óleo lá contido é deslocado. O óleo retido nos poros da zona invadida pela água, denominado óleo residual, é consequência do efeito da capilaridade. Ao se adicionar uma substância tensoativa à água de injeção, na verdade está-se fazendo um deslocamento miscível com água. O tensoativo, também chamado de surfactante, tem a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento. A injeção de microemulsão, também chamada de solução micelar, é uma tentativa de se obter um deslocamento miscível com boas eficiências de varrido. É uma mistura com a qual se tem a preocupação com a miscibilidade e com o controle da viscosidade. A partir da definição do Sistema Petróleo/Água/Tensoativo pode-se avaliar o aumento da eficiência de produção de petróleo no poço.

Palavras Chaves:

- Petróleo, Tensoativos e Diagramas de Fases

Esta monografia é dedicada:

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

Aos meus pais Antônio Gentil e Harley e ao meu irmão Alexandre, que estão sempre do meu lado em todos os momentos da minha vida.

E ao meu querido esposo Alcion pela compreensão e apoio.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, a DEUS, por conceder-me a oportunidade de realizar este trabalho.

Aos meus pais, Antonio Gentil Gadelha e Harley Menezes Gadelha, pelos ensinamentos e o incentivo à formação de maneira geral.

Ao meu único irmão, Pedro Alexandre, pelo entusiasmo com que espera a minha formação acadêmica.

Ao meu amado esposo, Alcion Araújo de Sousa, pelo amor, paciência e compreensão.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Eduardo Lins de B. Neto e Prof. Dr. Afonso Avelino D. Neto, pelos ensinamentos e incentivo à pesquisa.

Ao Centro de Tecnologia do Gás – CTGÁS, sem o qual não teria sido possível a realização do estágio supervisionado.

Aos professores e funcionários do DEQ/PPGEQ/UFRN, pela participação em minha formação profissional e pessoal.

Aos meus amigos do curso de Engenharia Química, Fabíola Dias, Alfredo Curbelo, Geraldine Angélica e Manuelle Meike, pelo carinho, companheirismo e o apoio.

A Agência Nacional de Petróleo – ANP, pela concessão da bolsa e pelo fomento à capacitação de recursos humanos na área de petróleo e gás natural.

Enfim, agradeço a muitos outros, aos quais, juntamente com esses, eu serei eternamente grata.

ÍNDICE

Capítulo I	8
1. Introdução	9
Capítulo II	11
2. Aspectos Teóricos	12
2.1. Tensoativos	12
2.2. Classificação	13
2.3. Emulsão	14
2.4. Concentração Micelar Crítica	14
2.5. Diagramas de fases	14
2.5.1. Sistemas Ternários	14
2.5.2. Sistemas Quaternários	15
2.5.3 Diagramas Pseudo-Ternários	15
2.6. Classificação de Winsor	16
2.7. Obtenção de Tensoativos a partir de óleos vegetais	16
2.8. Métodos de Recuperação	17
2.8.1. Métodos Convencionais de Recuperação	17
2.8.2. Eficiência de Recuperação	20
2.8.3. Reservas e Métodos de Recuperação	21
2.8.4. Métodos Especiais de Recuperação	23
2.9. Propriedades de Rocha e Fluidos	25
2.9.1. Saturação	25
2.9.2. Permeabilidade Absoluta	26
2.9.3. Permeabilidade Efetiva	26
2.9.4. Permeabilidade Relativa	27
2.9.5. Mobilidade	28
Capítulo III	30
3. Metodologia Experimental	31
3.1. Equipamentos Utilizados	31

3.2. Saponificação de óleos vegetais	31
3.3. Teste de Miscibilidade	32
3.3.1. Determinação das regiões de microemulsão	33
3.3.2. Etapas Experimentais para obtenção de diagramas de fases	33
3.4. Estudo de Tensão Superficial	33
3.5 Estudo da Interface Plana Água-Óleo	34
3.6. Determinação da área da parte polar dos tensoativos	35
3.7. Ensaio de Filtração	36
3.8 Montagem do Sistema de Filtração	36
Capítulo IV	40
4. Resultados e Discussão	41
4.1. Diagramas Selecionados	41
4.2. Determinação da área da parte polar do tensoativo	45
4.3. Cálculo da Permeabilidade	46
4.4. Cálculo da Porosidade dos Testemunhos	49
Capítulo V	54
5. Conclusão	55
Capítulo VI	56
6. Bibliografia	57
ANEXO I – Relatório de Estágio Supervisionado	59

Lista de Figuras

Figura 01: Estrutura da molécula anfifílica	11
Figura 02: Esquema de uma molécula de tensoativo não-iônico	12
Figura 03: Solubilidade versus Temperatura	12
Figura 04: Zona de Microemulsão	14
Figura 05: Exemplo de esquema de injeção em malha	17
Figura 06: Exemplo de esquema de injeção na base e no topo	18
Figura 07: Fluxo Linear	26
Figura 08: Curvas de permeabilidade efetiva versus Saturação de água	27
Figura 09: Curvas de permeabilidade relativa versus Saturação de água	28
Figura 10 a: Distribuição de pontos na construção de diagramas pseudoternários	33
Figura 10 b: Diagrama de fases genérico com as regiões de Winsor	33
Figura 11: Representação dos pontos experimentais para obtenção dos diagramas	33
Figura 12: Arranjo de forças moleculares em um líquido	34
Figura 13: Tensiômetro Kruss	35
Figura 14: Sistema de filtração	37
Figura 15: Esquema do Plug resinado	38
Figura 16: Diagrama para 1% de petróleo em Fase Oleosa	41
Figura 17: Diagrama para 3% de petróleo em Fase Oleosa	41
Figura 18: Diagrama para 5% de petróleo em Fase Oleosa	42
Figura 19: Diagrama para 7,5% de petróleo em Fase Oleosa	42
Figura 20: Diagrama para 10% de petróleo em Fase Oleosa	43
Figura 21: Diagrama para 20% de petróleo em Fase Oleosa	43
Figura 22: Diagrama para 30% de petróleo em Fase Oleosa	44
Figura 23: Diagrama para 40% de petróleo em F.O e 2% de KCl em F.A.	
Figura 24: Tensão superficial versus Log. da concentração (Sabão base)	
Figura 25: Tensão superficial versus concentração (Sabão base)	45
Figura 26: Tensão superficial versus Log. da concentração (OCS)	45
Figura 27: Tensão superficial versus concentração (OCS)	45
Figura 28: Volume versus Tempo ($P=30\text{Kgf/cm}^2$)	48
Figura 29: Volume versus Tempo ($P=40\text{Kgf/cm}^2$)	49
Figura 30: Volume versus Tempo ($P=20\text{Kgf/cm}^2$)	50
Figura 310: Dados de vazão versus Tempo para os testemunhos	52
Figura 32: Dados de Permeabilidade e Porosidade para os testemunhos utilizados	53

Lista de Tabelas

Tabela 01: CMC e área da parte polar dos tensoativos	44
Tabela 02: Dados de vazão para $P=30\text{Kgf/cm}^2$	48
Tabela 03: Dados de vazão para $P=40\text{Kgf/cm}^2$	49
Tabela 04: Dados de vazão para $P=20\text{Kgf/cm}^2$	50
Tabela 05: Dados de Permeabilidade e Vazão p/ cada pressão utilizada	51
Tabela 06: Parâmetros dos Testemunhos utilizados	52

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1. -Introdução

O presente projeto consiste na montagem de um sistema de escoamento e seleção de um sistema microemulsionado que auxiliará a modelagem do escoamento do petróleo na rocha e sua possível recuperação, de acordo com as etapas relacionadas abaixo:

- Síntese de um tensoativo a partir do óleo de coco, que consiste de uma reação de saponificação de ácido graxo derivado de óleos regionais,
- Estudo de diagramas de fases de sistemas petróleo/água/tensoativo, com o objetivo de determinar regiões de miscibilidade.
- Estudo da tensão interfacial óleo/água para avaliar o efeito da adição do tensoativo e efeito da salinidade da água.
- Montagem do sistema de injeção.
- Verificação do fator de recuperação do petróleo.

Os reservatórios, cujos mecanismos são pouco eficientes e que por conseqüência retêm grandes quantidades de hidrocarbonetos após a exaustão da sua energia natural, são fortes candidatos ao emprego de uma série de processos que visam à obtenção de uma recuperação adicional. Esses processos são chamados de Métodos de Recuperação que, de uma maneira geral, tentam interferir nas características do reservatório que favorecem a retenção exagerada de óleo.

Quase tão antigos quanto a indústria do petróleo, os métodos de recuperação foram desenvolvidos para se obter uma produção maior do que aquela que se obteria, caso apenas a energia natural do reservatório fosse utilizada.

Baseadas na idéia de que as baixas recuperações eram resultados de baixas pressões nos reservatórios, as primeiras experiências buscavam fornecer pressão ao reservatório por meio da injeção de um fluido cuja finalidade era deslocar o fluido residente no meio poroso e ocupar o espaço deixado por este. Como nem sempre o aspecto mais crítico do fluxo dos fluidos nos meios porosos é a baixa pressão, a simples injeção de fluidos para deslocar outros fluidos nem sempre resultava em sucesso. Como resultado da observação e da análise dos comportamentos dos meios porosos quando sujeitos a injeção de fluidos, surgiram os diversos processos que se conhecem atualmente.

A aplicação de um processo de recuperação é muito mais ampla que a simples intervenção em alguns poços, ou seja, a área de atuação é todo o reservatório, independente da simplicidade ou complexidade do método que está sendo utilizado.

Não é necessário esperar o declínio total da produção para se começar a injeção de fluidos no reservatório. Ao contrário, a boa prática de engenharia recomenda que a injeção seja iniciada bem antes que isso aconteça. Existe uma prática, chamada “manutenção de pressão”, que consiste na injeção de água e/ou gás ainda no início da vida produtiva do reservatório e tem por finalidade manter a pressão em níveis elevados, preservando razoavelmente as características dos fluidos e do fluxo. Ou seja, os métodos de recuperação são aplicados mesmo havendo condições de produção com recuperação primária.

Ao se injetar um fluido em um reservatório com a finalidade única de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha, isto é, buscando-se um comportamento puramente mecânico, tem-se um processo classificado como método convencional de recuperação.

Esse comportamento mecânico, sem qualquer interação de natureza química ou termodinâmica entre os fluidos ou entre os fluidos e a rocha, é o que se espera obter ao se injetar água ou ao se submeter o reservatório a um processo não miscível de injeção de gás. Em outras palavras, não se espera que os fluidos se misturem entre si ou interfiram na rocha-reservatório.

O fluido injetado deve empurrar o óleo para fora dos poros da rocha e ao mesmo tempo ir ocupando o espaço deixado à medida que este vai sendo expulso. Mesmo na porção do reservatório invadida pelo fluido deslocante (água, por exemplo), nem todo o óleo lá contido é deslocado. O óleo retido nos poros da zona invadida pela água, denominado óleo residual, é consequência do efeito da capilaridade.

Capítulo II

ASPECTOS TEÓRICOS E MÉTODOS DA LITERATURA

2.–Aspectos Teóricos e Métodos da Literatura

2.1 –Tensoativos

Tensoativos, agentes de superfície ativa ou surfactantes, são substâncias, que apresentam a propriedade de se adsorverem na superfície ou interfaces do sistema, alterando de maneira significativa as energias superficial ou interfacial livres.

Os tensoativos têm uma estrutura molecular característica por possuírem duas regiões distintas e interligadas, isto é, possuem uma cabeça polar que tem forte atração pelo solvente (hidrófila) e uma cauda apolar, a qual tem pouca atração pelo solvente (hidrófoba). Este tipo de substância é conhecido como molécula anfifílica, representada pela figura abaixo.

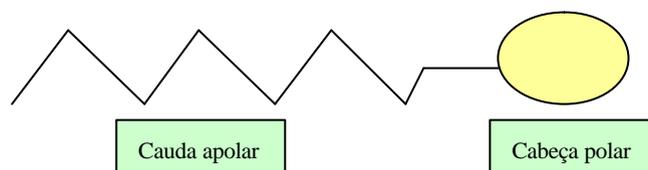


Figura 01: Estrutura da molécula anfifílica

2.2. Classificação

Os tensoativos podem ser classificados, de acordo com sua cabeça polar após dissolução aquosa, em catiônicos, aniônicos, anfóteros e não-iônicos.

• Tensoativos não-iônicos

Estes tensoativos são substâncias cujas moléculas não formam íons em solução aquosa, isto é, são incapazes de se dissociarem. Caracterizam-se pela ausência de interações eletrostáticas, a possibilidade de ajustamento favorável de parâmetros hidrófilo-lipófilo, por seu comportamento em relação aos eletrólitos e por suas anomalias na solubilidade.

A maioria dos tensoativos não-iônicos é derivada de polioxietileno ou polioxipropileno (de compostos tais como, alquilfenóis, álcoois, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas, mercaptanas, ou poliálcoois, etc.).

As moléculas dos tensoativos não-iônicos podem ser representadas esquematicamente na figura 02, abaixo:

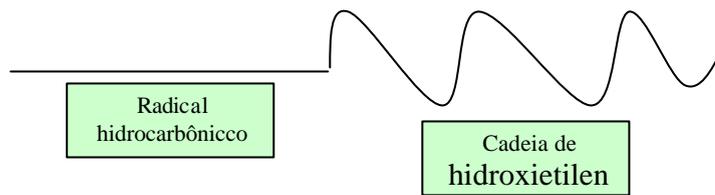


Figura 02: Esquema de uma molécula de tensoativo não-iônico

Os tensoativos não-iônicos, ao contrário dos tensoativos iônicos, são compatíveis com todos os outros tipos de tensoativos e suas propriedades, são, geralmente, pouco afetadas pelo pH.

Outra vantagem importante desta classe de tensoativos é que sua natureza hidrófila pode ser controlada, em síntese, pela mudança não apenas do número de átomos de carbono na cadeia lipófila, mas também pelo número de grupos polares.

• Ponto de turbidez

Os tensoativos não-iônicos são caracterizados pelo ponto de turbidez, isto é, a medida que a temperatura aumenta as soluções de tensoativos não-iônicos ficam turvas. Este fenômeno se traduz no binário não-iônico/água por uma linha de turbidez que descreve a solubilidade em função da temperatura.

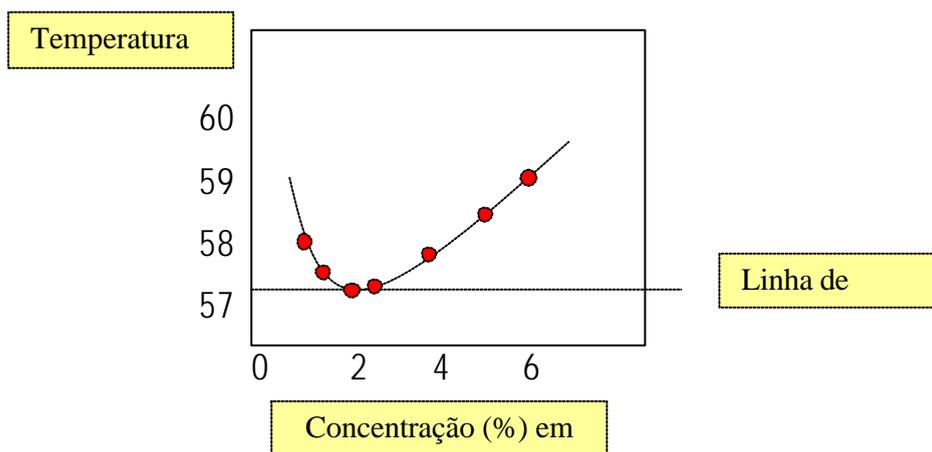


Figura 03: Solubilidade versus Temperatura

2.3. Emulsão

Uma emulsão é um sistema disperso no qual as fases são líquidos imiscíveis ou parcialmente miscíveis, cujo diâmetro dos glóbulos do líquido disperso apresenta valores entre $0,1\mu$ e 10μ , podendo ser maiores do que as partículas encontradas em aerossóis.

Sob o ponto de vista industrial, em quase todas as emulsões uma das fases é aquosa e a outra fase é oleosa. Quando o óleo é a fase dispersa, a emulsão é chamada de emulsão de óleo em água (O/A); e quando o meio disperso é aquoso, a emulsão é chamada de emulsão de água em óleo (A/O). É possível se distinguir, através de métodos físicos e físico-químicos se uma determinada emulsão é de óleo em água, ou vice-versa.

2.4. Concentração Micelar Crítica

Quando a concentração de tensoativo é aumentada em uma solução aquosa, a denominada micelização acontece a uma concentração chamada de concentração de micelar crítica ou CMC. A CMC é descoberta freqüentemente através da prática pela variação de alguma propriedade, por exemplo: a solubilização, ou por uma mudança em tendência de variação de outra propriedade, como por exemplo: condutividade elétrica. Quando aumentamos a concentração de tensoativo, a estrutura da micela pode ser modificada e torna-la esférica, linear ou lamelar. A micela esférica é formada pela primeira concentração de micelar crítica (CMC). A segunda CMC indica a transição estrutural da micela esférica para a linear. Muitos métodos como tensão superficial, condutividade, espalhamento da luz, foram utilizados para determinar a primeira CMC.

2.5. Diagramas de Fases

2.5.1 Sistemas Ternários

A representação gráfica dos sistemas microemulsionados à três constituintes (água+ óleo+ tensoativo) pode ser feita em um diagrama triangular, mostrando as zonas de microemulsão, como o da figura 04.

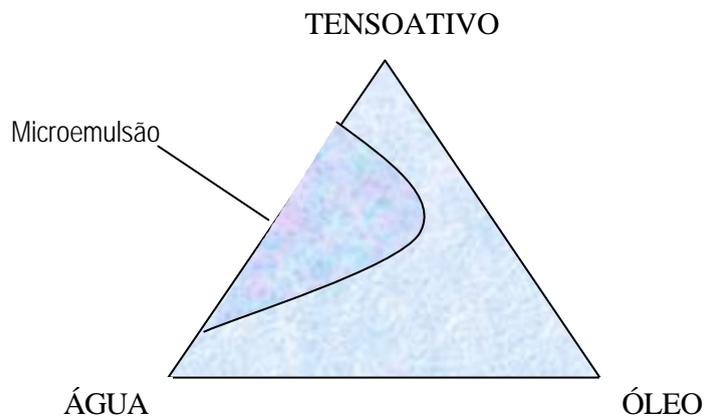


Figura 04: Diagrama ternário, mostrando a zona de microemulsão

2.5.2. Sistemas Quaternários

As microemulsões à quatro constituintes (água + óleo + tensoativo + cotensoativo), pode ser representada através de um tetraedro regular, como o da figura 4, onde cada vértice de tetraedro representa um dos componentes puros. Como o sistema de representação tridimensional é de pouca praticidade, normalmente estabelece-se como constante uma das variáveis de composição, obtendo-se os diagramas pseudo-ternários, que são de fácil manuseio.

2.5.3. Diagramas Pseudo-Ternários

Para facilitar a representação dos sistemas microemulsionados à quatro constituintes, agrupa-se dois constituintes e diz-se que estes formam um "pseudoconstituente" puro. Normalmente utilizam-se dois tipos de relação constantes: Relação água/tensoativo constante e a relação tensoativo/cotenoativo constante. A primeira relação é mais empregada em estudos de difusão da luz e o segundo no estudo do comportamento de fases da microemulsão.

2.6. Classificação de Winsor

As microemulsões podem existir em equilíbrio com outras fases, aquosas ou orgânicas, formando sistemas multifásicos. Winsor propôs uma classificação baseada na natureza das fases envolvidas. Esta classificação estabelece quatro tipos de sistemas:

- Winsor I (WI): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase orgânica em excesso.
- Winsor II (WII): Quando a fase microemulsionada está em equilíbrio com uma fase aquosa em excesso.
- Winsor III (WIII): É caracterizado por um sistema trifásico, onde a microemulsão está em equilíbrio com uma fase aquosa e outra orgânica ao mesmo tempo.
- Winsor IV (WIV): É um sistema monofásico, em escala macroscópica, constituído por uma fase microemulsionada única.

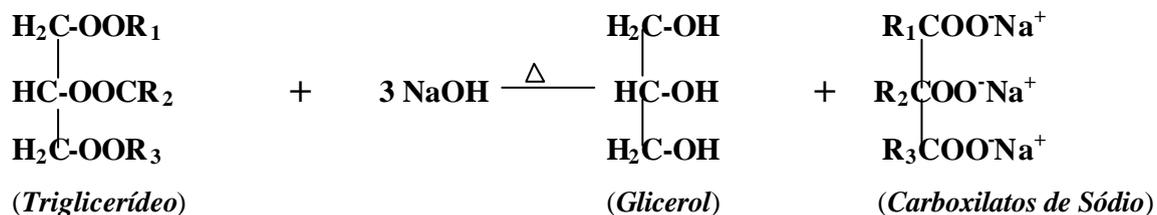
2.7. Obtenção de Tensoativos a partir de Óleos Vegetais

Os óleos vegetais são constituídos de uma mistura de ácidos graxos e glicerol combinados na forma de triésteres.

A obtenção de tensoativos a partir de óleos vegetais passa pela hidrólise (saponificação) dos triglicerídeos constituintes destes óleos e os carboxilatos metálicos obtidos são os mais simples e imediatos destes tensoativos.

A reação de saponificação é simples e constitui numa hidrólise catalizada por base.

A reação utilizando hidróxido de sódio como base é a seguinte:



Onde, \mathbf{R}_1 , \mathbf{R}_2 , \mathbf{R}_3 , são diferentes cadeias carbônicas, de acordo com o ácido graxo em questão.

2.8 - Métodos de Recuperação

2.8.1. – Métodos Convencionais de recuperação

Classifica-se como Recuperação Convencional, além da obtida com os processos de injeção mencionados anteriormente, a recuperação devido à energia primária do reservatório.

a) Projetos de injeção

Dentre os métodos convencionais de recuperação, existe uma grande diversidade na maneira de se executar a injeção de um fluido. A opção por um dos diversos sistemas deve ser pautada pelos aspectos da sua viabilidade técnica e econômica.

Uma etapa de grande importância no projeto de injeção é a definição do esquema de injeção, isto é, a maneira como os poços de injeção e de produção vão ser distribuídos no campo de petróleo. Além de levar em conta as características físicas do meio poroso e dos fluidos envolvidos, o modelo escolhido deve:

- Proporcionar a maior produção possível de óleo durante um intervalo de tempo econômico e com o menor volume de fluido injetado possível;
- Oferecer boas condições de injetividade para se obter boa produtividade, resultando em vazões de produção economicamente atrativas; e,
- Ainda visando o aspecto econômico, fazer a escolha recair sobre um esquema em que a quantidade de poços novos a serem perfurados seja a menor possível, principalmente, no caso da aplicação do processo em um campo já desenvolvido.

Cada projeto é exclusivo para cada reservatório. Entretanto, existem aspectos que são comuns a todos os projetos, independente do reservatório ou até mesmo do fluido injetado, como é o caso da existência de poços de injeção e de produção.

Os projetos devem especificar aspectos como quantidades e distribuição dos poços de injeção e de produção, pressões e vazões de injeção, estimativas das vazões de produção e volumes de fluidos a serem injetados e produzidos. Esses dados, além de serem necessários para o dimensionamento dos equipamentos, são fundamentais para a viabilidade econômica do projeto.

Os esquemas de injeção dividem-se em três tipos principais: injeção na base, injeção no topo e injeção em malhas.

Para reservatórios planos, horizontais e de pouca espessura, pelo fato de não existirem pontos preferenciais para injeção de fluidos, os poços de injeção e de produção são distribuídos de maneira homogênea em todo o reservatório, como pode ser visto na Figura 05.

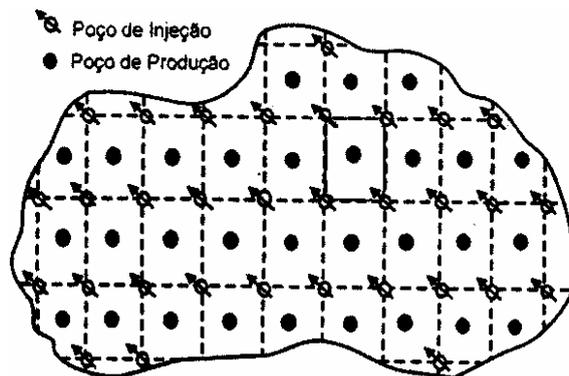


Figura 05: Exemplo de esquema de injeção em malha.

Neste tipo de esquema verifica-se que ocorre a repetição de um determinado padrão ou arranjo dos poços de injeção e produção, razão pela qual é chamado de padrão repetido ou injeção em malhas.

Se o reservatório tiver uma certa inclinação e se deseja injetar água, os poços que alcançam a parte mais baixa do reservatório são transformados em poços de injeção. À medida que a água vai penetrando no meio poroso o óleo vai sendo empurrado de baixo para cima, na direção dos poços de produção que se encontram situados na parte mais alta da estrutura. É como se fosse criado um aquífero artificial. Dá-se a esse esquema o nome de injeção na base. Se o fluido injetado fosse gás, os poços de injeção seriam localizados no topo da formação, e os de produção, na base. Esse esquema é chamado injeção no topo e estão mostrados na Figura 06.

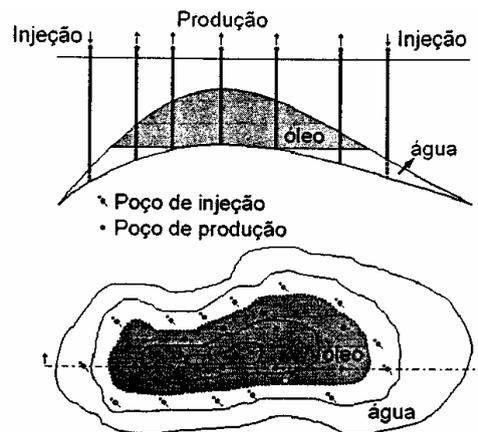


Figura 06: Exemplo de esquema de injeção na base e no topo.

b) Fluidos injetados

Nos processos convencionais de recuperação utilizam-se a água e o gás natural como fluidos de injeção. A água de injeção pode ter quatro origens diferentes:

- 1-) água subterrânea, coletada em mananciais de subsuperfície por meio de poços perfurados para este fim;
- 2-) água de superfície, coletada em rios, lagos e etc.;
- 3-) água do mar;
- 4-) água produzida, isto é, a água que vem associada à produção de petróleo.

Normalmente, a água antes de ser injetada, deve ser submetida a um tratamento, de modo a torná-la mais adequada ao reservatório e aos fluidos nele existentes.

Os projetos de injeção de água, de uma maneira geral, são compostos das seguintes partes: sistema de captação de água, que podem ser poços no caso de se injetar água subterrânea, ou um conjunto de bombas para o caso de se utilizar água de superfície ou água do mar; sistema de tratamento de água de injeção; sistema de injeção de água propriamente dito, que é composto por bombas, linhas, e poços de injeção; e sistema de tratamento e descarte de água produzida. Em certos casos, algumas dessas partes são dispensáveis.

Nos projetos de injeção de gás natural, o gás pode ser injetado com a mesma composição com a qual é produzido ou após ser processado.

O gás é injetado no meio poroso utilizando-se compressores que fornecem as pressões e as vazões necessárias para o processo. O processo não requer que o gás injetado se misture com o óleo do reservatório para deslocá-lo para fora do meio poroso. Na verdade, o nome mais adequado para o método é processo não-miscível de injeção de gás. O papel do gás é de um simples agente mecânico de deslocamento.

As instalações para uma injeção de gás se diferenciam basicamente de outros sistemas de produção pela presença de compressores e poços para injeção de gás.

2.8.2 - Eficiência de Recuperação

A produção de hidrocarbonetos obtida de um projeto de injeção de fluidos pode ser avaliada numericamente, a qualquer época, através de parâmetros chamados *Eficiência de Varrido Horizontal*, *Eficiência de Varrido Vertical* e *Eficiência de Deslocamento*.

A Eficiência de Varrido Horizontal representa, em termos percentuais, a área em planta do reservatório que foi invadida pelo fluido injetado até um determinado instante, enquanto a Eficiência de Varrido Vertical representa o percentual da área da seção vertical do reservatório que foi invadido pelo fluido injetado. O produto desses dois parâmetros define a chamada Eficiência Volumétrica, que é, portanto, a relação entre o volume do reservatório invadido pelo volume total do fluido injetado.

A eficiência de varrido horizontal depende do esquema de injeção (isto é, da maneira como os poços de injeção e produção estão distribuídos no reservatório), da razão de mobilidades entre os fluidos injetado e deslocado, e do volume de fluido injetado. A eficiência de varrido vertical depende da variação vertical da permeabilidade, da razão de mobilidades e do volume injetado.

A eficiência volumétrica não é suficiente para a determinação da quantidade de óleo deslocado. O fluido pode penetrar numa extensão muito grande do reservatório, porém a sua capacidade de retirar o óleo do interior dos poros é pequena. O parâmetro que mede a capacidade do fluido injetado de deslocar o óleo para fora dos poros da rocha chama-se eficiência de deslocamento. Assim, enquanto a eficiência volumétrica exprime quanto do

reservatório foi alcançado pelo fluido injetado, a eficiência de deslocamento exprime que percentual do óleo que existia inicialmente dentro dos poros dessa região e foi expulso por ele. A eficiência de deslocamento depende das tensões interfaciais entre o fluido injetado, a rocha e os fluidos do reservatório, e do volume injetado.

Para se obter boas recuperações, são necessárias que todas as eficiências sejam altas. Quando as eficiências de varrido são baixas, o fluido injetado simplesmente encontra caminhos preferenciais e se dirige rapidamente para os poços de produção, deixando grandes porções do reservatório intactas. Quando a eficiência de deslocamento é baixa, mesmo que as eficiências de varrido sejam altas, o fluido injetado não desloca apropriadamente o óleo para fora da região invadida.

2.8.3 -Reservas e Métodos de Recuperação

Devido ao grau de conhecimento que se tem a respeito dos métodos convencionais de recuperação e à confiança na obtenção dos resultados ao empregá-los, as estimativas de produção devido ao emprego destes métodos são adicionadas às estimativas de produção devido à energia primária, quando se calcula as reservas de um determinado reservatório ou de uma determinada região.

Estimativas feitas em diversos locais têm conduzido a um fator de recuperação médio de cerca de 30%, considerando-se apenas processos convencionais de recuperação, ou seja, de todo o óleo já descoberto, cerca de 30% pode ser recuperado por processos convencionais de recuperação.

O declínio da descoberta de novos campos de grandes extensões, que vem sendo observado nos últimos tempos, conduz à conclusão de que a mais provável fonte para ampliação das reservas está no desenvolvimento e aplicação de tecnologias que aumentem o fator de recuperação dos campos já descobertos. Ou seja, como é pouco provável que avanços significativos nas reservas sejam alcançados através de esforços exploratórios, a aplicação mais ampla dos métodos especiais de recuperação se apresenta como uma possível resposta para as necessidades de suprimento de energia quando as reservas pelos métodos convencionais começarem a se esgotar. Assim, o alvo dos processos especiais de

recuperação é a parcela correspondente a 70% do óleo original provado, que é o volume percentual médio restante nos reservatórios após a recuperação convencional.

2.8.4 - Métodos Especiais de Recuperação

Pode-se dizer que um método especial de recuperação é empregado para atuar nos pontos onde o processo convencional falhou, ou falharia caso fosse empregado.

As baixas recuperações resultantes de um processo convencional de injeção de fluidos podem ser creditadas basicamente a dois aspectos principais: alta viscosidade do óleo do reservatório e elevadas tensões interfaciais entre o fluido injetado e o óleo.

Quando a viscosidade do fluido injetado é muito menor que a do fluido a ser deslocado, o primeiro se move muito mais facilmente no meio poroso, encontrando caminhos preferenciais e se dirigindo rapidamente para os poços de produção. O óleo fica retido porque o fluido injetado não se propaga adequadamente no reservatório, ficando grandes volumes de rocha nos quais o deslocamento não se processou.

No caso de altas tensões interfaciais, a capacidade do fluido injetado de desalojar o óleo do reservatório para fora dos poros é bastante reduzida, deixando saturações residuais elevadas de óleo nas regiões já contatadas pelo fluido injetado.

As duas situações acima definem a forma de atuação dos métodos especiais de recuperação e são o ponto de partida para a sua distribuição em três categorias: Métodos Térmicos, Métodos Miscíveis e Métodos Químicos, de acordo com a natureza geral dos processos e o ponto principal a ser atacado.

A classificação acima não é única e existem alguns processos que poderiam estar incluídos em uma ou outra categoria.

a) Métodos Térmicos

Em reservatórios cujos óleos são muito viscosos, a utilização de um processo convencional de recuperação fatalmente resulta em insucesso. A alta viscosidade do óleo dificulta o seu movimento dentro do meio poroso, enquanto que o fluido injetado, água ou gás, tem uma mobilidade muito maior resultando em baixas eficiências de varrido e, por conseqüência, uma recuperação normalmente muito baixa.

A constatação de que, ao ser aquecido, o óleo tem a sua viscosidade substancialmente reduzida foi o ponto de partida para o desenvolvimento dos métodos térmicos.

O desenvolvimento inicial dos métodos térmicos buscava a redução da viscosidade do óleo através do seu aquecimento para aumentar a recuperação do petróleo. À medida que outros efeitos igualmente benéficos foram aparecendo, os processos foram se modificando, resultando nos diversos tipos de métodos que se tem atualmente.

Há dois tipos de métodos térmicos que diferem na maneira como é feito o aquecimento do fluido do reservatório. Em um deles o calor é gerado na superfície e em seguida transportado para o interior da formação, utilizando-se um fluido. É chamado de Injeção de Fluidos Aquecidos. No outro grupo o calor é gerado no interior do próprio reservatório a partir da combustão de parte do óleo ali existente. Este segundo processo é chamado de Combustão *in situ*.

Na injeção de fluidos aquecidos utiliza-se a água como meio para transportar o calor da superfície até o reservatório. A água é normalmente injetada na forma de vapor, mas pode também ser injetada a uma temperatura elevada, porém ainda no estado líquido. Têm-se, portanto, dois tipos de processos, a Injeção de Vapor e a Injeção de Água Quente.

Na combustão *in situ* se inicia por meio de uma injeção de ar aquecido, um processo de oxidação do óleo que vai gerando calor, que por sua vez intensifica a oxidação num processo crescente até se chegar a uma temperatura chamada “ponto de ignição”, a partir do qual está estabelecida a combustão. A partir daí, continuando-se a injetar ar frio, o processo tem continuidade. O calor gerado desencadeia processos que resultam no aumento do fator de recuperação.

b) Métodos miscíveis

Quando se trata de baixas eficiências de deslocamento, ou seja, o fluido injetado não consegue retirar o óleo para fora dos poros da rocha devido a altas tensões interfaciais, os métodos miscíveis são os indicados. Trata-se de processos em que se procura reduzir substancialmente e se possível eliminar as tensões interfaciais.

Quando dois fluidos que não se misturam estão em contato, entre eles se estabelece uma interface submetida a tensões interfaciais. Estas tensões de natureza físico-química

desempenham um papel também nas relações rocha e fluido, podendo ser mais ou menos intensas, dependendo da natureza dos fluidos e da rocha. Caso o fluido injetado e o óleo sejam miscíveis, isto é, se misturem, não existe nem interfaces nem tensões interfaciais.

Os métodos miscíveis se ocupam da injeção de fluidos que venham a se tornar ou que sejam miscíveis com o óleo do reservatório, de tal modo que não existam tensões interfaciais. Dessa maneira, o óleo será totalmente deslocado para fora da área que for contatada pelo fluido injetado.

Os fluidos que podem ser utilizados para deslocamento miscível são, preferencialmente, o dióxido de carbono, o gás natural e o nitrogênio.

c) Métodos químicos

Estão agrupados como métodos químicos alguns processos em que se pressupõe uma certa interação química entre o fluido injetado e o fluido do reservatório. São eles: a injeção de polímeros, injeção de solução de tensoativos, injeção de microemulsão, injeção de solução alcalina, etc. Não existe um ponto único de ataque como nas outras categorias, sendo que alguns processos poderiam ser enquadrados dentro dos métodos miscíveis.

Quando o óleo do reservatório tem viscosidade um pouco elevada, pode-se adicionar polímeros à água de injeção para transformá-la em um fluido que se desloca no meio poroso com a mesma mobilidade que o óleo. Devido a essa semelhança, o fluido injetado em vez de escolher caminhos preferenciais e se dirigir rapidamente para os poços de produção, se difunde mais no meio poroso, aumentando as eficiências de varrido.

Ao se adicionar uma substância tensoativa à água de injeção, na verdade está se fazendo um deslocamento miscível com água. O tensoativo, também chamado de surfactante, tem a finalidade de reduzir as tensões interfaciais entre a água e o óleo, ampliando a eficiência de deslocamento.

De uma maneira geral os métodos miscíveis são pobres em relação a eficiências de varrido. Isto acontece porque essas soluções normalmente têm viscosidades bem menores que a do óleo, deixando a maior parte do reservatório sem ser varrida.

A injeção de microemulsão, também chamada de solução micelar, é uma tentativa de se obter um deslocamento miscível com boas eficiências de varrido. É uma mistura com a qual se tem a preocupação com a miscibilidade e com o controle da viscosidade.

No processo de injeção de fluidos alcalinos, a substância alcalina que se adiciona à água, em geral soda cáustica, tem a finalidade de reagir com certos ácidos orgânicos presentes em alguns óleos, produzindo dentro do próprio reservatório uma certa quantidade de substância tensoativa. Este tensoativo assim formado vai produzir uma série de efeitos dentro do reservatório, os quais concorrem para um ganho na produção de óleo.

d) Outros métodos

Existem outros processos que têm sido pesquisados e que não se enquadram em nenhuma das categorias acima, como é o caso da recuperação microbiológica e da recuperação utilizando ondas eletromagnéticas.

A recuperação microbiológica é obtida a partir da utilização de diferentes microorganismos que, quando adequadamente escolhidos e através dos seus processos biológicos no interior do reservatório, produzem uma série de substâncias que causam os mais diversos efeitos e que podem aumentar a recuperação de petróleo.

A recuperação através de ondas eletromagnéticas é um processo de aquecimento do reservatório por meio de ondas eletromagnéticas ocasionadas pela aplicação de uma diferença de potencial entre os poços do campo.

2.9 – Propriedades de Rocha e Fluidos

2.9.1 – Saturação

Além de hidrocarbonetos, os poros de uma rocha-reservatório contêm água. Entretanto, o conhecimento do volume poroso não é suficiente para se estabelecer as quantidades de óleo e/ou gás contidas nas formações. Para que essas quantidades sejam estimadas, é necessário se estabelecer que percentual do volume poroso é ocupado por cada fluido. Esses percentuais recebem o nome de *saturação*.

A saturação de óleo, água e gás são o percentual do volume poroso (V_p) ocupado por cada uma destas fases, ou seja:

$$\text{Saturação de Óleo: } S_o = V_o / V_p$$

$$\text{Saturação de Gás: } S_g = V_g / V_p$$

Saturação de água: $S_w = V_w / V_p$

$$S_o + S_g + S_w = 1$$

Ao ser descoberto, um reservatório de petróleo apresenta uma certa saturação de água, que recebe o nome de *água conata*.

2.9.2 - Permeabilidade Absoluta

Mesmo que uma rocha contenha uma quantidade apreciável de poros e dentro desses poros existam hidrocarbonetos em uma quantidade razoável, não há a garantia de que eles possam ser extraídos. Para que isso ocorra, é necessário que a rocha permita o fluxo de fluidos através dela.

Os fluidos percorrem o que se poderia chamar de “canais porosos”. Quanto mais cheios de estrangulamentos, mais estreitos e mais tortuosos forem esses canais porosos, maior será o grau de dificuldade para os fluidos se moverem no seu interior. Por outro lado, poros maiores e mais conectados oferecem menor resistência ao fluxo de fluidos.

A medida da capacidade de uma rocha permitir o fluxo de fluidos é chamada **permeabilidade**, expressa pela Lei de Darcy a partir da equação de deslocamento de fluidos em meios porosos. Quando existe apenas um único fluido saturando a rocha, esta propriedade recebe o nome de “permeabilidade absoluta”, (k).

A Figura 07 representa o fluxo de um fluido através de um meio poroso linear. O fluido tem viscosidade “ μ ” e o meio poroso tem comprimento “L” e a seção reta (área aberta ao fluxo “A”). Segundo a equação, a vazão “q” através do meio poroso é diretamente proporcional à área aberta ao fluxo, ao diferencial de pressão ($P_1 - P_2$) e inversamente proporcional ao comprimento e à viscosidade. A permeabilidade é uma constante de proporcionalidade característica do meio poroso.

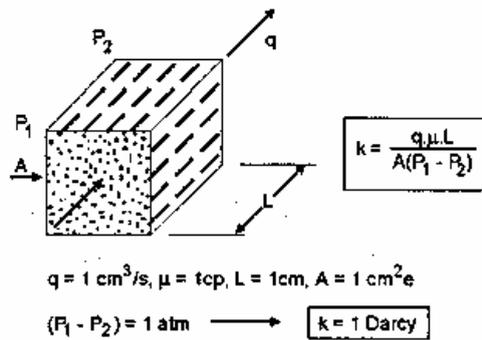


Figura 7.1 – Fluxo linear.

Figura 07: Fluxo Linear.

2.9.3 - Permeabilidade Efetiva

Uma rocha-reservatório contém sempre dois ou mais fluidos, de modo que a permeabilidade absoluta não é suficiente para se medir a facilidade com que determinado fluido se move no meio poroso.

No caso da existência de mais de um fluido, a facilidade com que cada um se move é chamada “permeabilidade efetiva” ao fluido considerado. Por exemplo, se em um meio poroso estão fluindo água e óleo, tem-se permeabilidade efetiva à água e permeabilidade efetiva ao óleo. Assim, as permeabilidades efetivas ao óleo, ao gás e à água têm por símbolos k_o , k_g e k_w , respectivamente.

As permeabilidades efetivas aos fluidos dependem das saturações de cada um dos fluidos no meio poroso. A cada valor de saturação de um fluido corresponde a um valor de permeabilidade efetiva àquele fluido. A Figura 08 apresenta curvas de permeabilidade efetiva ao óleo e à água em função da saturação de água.

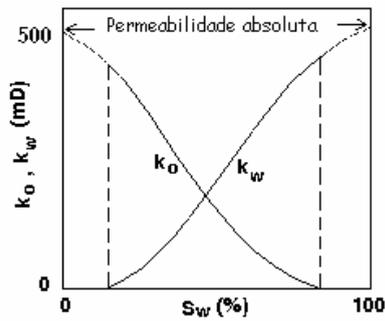


Figura 08: Curvas de permeabilidade efetiva versus saturação de água.

Se considerarmos um experimento no qual se injeta óleo continuamente em uma das bases de um meio poroso cilíndrico inicialmente 100% saturado de água, a injeção se processa de tal forma que os fluidos produzidos (óleo e água) são coletados na face oposta. Enquanto o volume de óleo injetado é suficientemente pequeno, o óleo não forma uma fase contínua e não consegue fluir (sua permeabilidade efetiva é nula). Nesta fase apenas a água é produzida. Apesar de imóvel, a presença do óleo, mesmo em quantidades pequenas, reduz o espaço para a água se deslocar, fazendo com que sua permeabilidade efetiva seja inferior à permeabilidade absoluta do meio poroso. A partir de uma certa saturação de óleo denominada de “crítica”, o óleo começa a fluir, iniciando um fluxo bifásico água – óleo. À medida que a injeção de óleo continua e a sua saturação aumenta, k_o cresce, enquanto k_w decresce. O experimento termina quando a saturação de água atinge um valor tal que ela pára de fluir, chamada de saturação irreduzível (correspondente à k_w igual a zero). A partir deste ponto haverá apenas fluxo de óleo.

Considerando agora o processo inverso, ou seja, o meio poroso inicialmente 100% saturado com óleo e injeta-se continuamente água. A água começa a fluir somente quando a sua saturação irreduzível for atingida. Quanto ao óleo, a saturação vai decrescendo até atingir a chamada “saturação de óleo residual” (S_{or}), quando então pára de fluir.

2.9.4 - Permeabilidade Relativa

Nos estudos de reservatórios, utilizam-se, comumente, os valores de permeabilidade após submetê-los a um processo de normalização. Normalizar os dados de permeabilidade nada mais é que dividir todos os valores de permeabilidade efetiva por um mesmo valor de

permeabilidade escolhido como base. Ao resultado da normalização dá-se o nome de “permeabilidade relativa”.

O valor de permeabilidade relativa mais utilizado como base é a permeabilidade absoluta. Assim, pode-se definir:

$$\text{Permeabilidade Relativa ao Óleo: } K_{ro} = K_o / K$$

$$\text{Permeabilidade Relativa ao Gás: } K_{rg} = K_g / K$$

$$\text{Permeabilidade Relativa à Água: } K_{rw} = K_w / K$$

A Figura 09 apresenta curvas de permeabilidade relativa à água e ao óleo versus saturação de água.

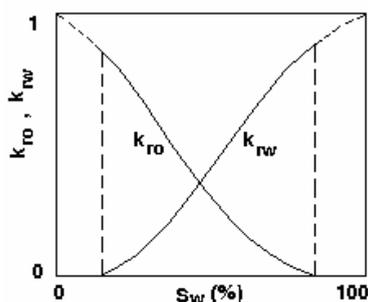


Figura 09: Curvas de permeabilidade relativa versus saturação de água.

Observa-se que a permeabilidade relativa nada mais é que a permeabilidade efetiva tornada adimensional. A permeabilidade relativa varia de zero (inexistência de fluxo) a 1 (meio poroso 100% saturado).

2.9.5 - Mobilidade

A mobilidade de um fluido é definida como sendo a relação entre a sua permeabilidade efetiva e a sua viscosidade. Por exemplo, a mobilidade do óleo (fluido deslocado) é dada por $\lambda_o = k_o / \mu_o$ e a da água (fluido injetado) por $\lambda_w = k_w / \mu_w$. Assim como as permeabilidades efetivas, as mobilidades também dependem das saturações.

A razão de mobilidade é definida pela razão λ_w/λ_o . Observa-se que quanto maior for a razão de mobilidade menor será a eficiência de deslocamento de óleo, uma vez que, devido à sua maior mobilidade, o fluido injetado tenderá a “furar” o banco de óleo criando caminhos preferenciais entre os poços injetores e os produtores.

Capítulo III

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3. –Metodologia Experimental

3.1.- Equipamentos Utilizados

- Agitador Magnético com Aquecimento;
- Mantas de Aquecimento;
- Banho Termostatizado;
- Centrífuga;
- Balança Analítica;
- Espectrofotômetro UV/Visível (HITACHI U - 2000);
- Espectro de Absorção Atômica (SpectrAA – 10 Plus VARIAN);
- Cromatógrafo a Gás (VARIAN Star 3400Cx);
- Rotavapor;
- Phmetro (Digimed – DMPH-1);
- Tensiômetro_Kruss (Mod.K8)
- Estufa (FABBE), etc.

3.2- Saponificação dos Óleos Vegetais

Antes de se proceder a saponificação dos óleos é necessário ter conhecimento da quantidade de hidróxido de sódio que será consumida na reação. A quantidade de hidróxido de sódio necessária para completar a saponificação de um óleo será função da quantidade de material saponificável contido no óleo. A forma mais simples de se conhecer este valor é através do índice de saponificação do óleo.

A técnica de saponificação consiste no seguinte procedimento: Pesa-se a quantidade de óleo vegetal que se deseja saponificar e uma quantidade de hidróxido de sódio calculada a partir do índice de saponificação do óleo.

Dissolve-se o NaOH em uma pequena quantidade de água destilada (menor possível) e adiciona-se juntamente com o óleo e o álcool etílico (volume suficiente para envolver toda a mistura reacional) em um balão de fundo arredondado. Deixa-se sob refluxo durante 1,5 horas.

Após a mistura reacional ser retirada do refluxo, extrai-se o etanol em rotavapor à 80°C sob vácuo. Nesta etapa é importante evitar-se a decomposição do sabão, que

verificada pela produção de vapores esbranquiçados bastante abundantes e pelo escurecimento do sabão.

O sabão obtido é seco à temperatura de 40°C durante 48 horas, em seguida é triturado e seco por mais 24 horas. O sabão é pulverizado em um almofariz e peneirado (# 80 mesh), o pó do sabão é acondicionado em dessecador sob vácuo.

3.3.- Teste de miscibilidade

Os testes qualitativos de miscibilidade foram feitos através de titulação volumétrica do tensoativo na fase apolar. O ponto de viragem (delimitação da região de miscibilidade) foi determinado pelo aspecto translúcido e homogêneo que sucede ao aspecto turvo, sob agitação, ou vice versa.

3.3.1.- Determinação das regiões de microemulsão

Nos estudos relacionados a microemulsão, o diagrama de fases esta sempre presente, visto que ele representa um recurso utilizado nas preparações de microemulsão com o objetivo de se obter uma combinação crítica entre os componentes, isto é, a solubilização máxima da fase dispersa.

O método para construção dos diagramas de microemulsão baseia-se na titulação volumétrica com pesagem analítica das proporções volumétricas, a fim de se obter as proporções mássicas respectivas.

Para construção do diagrama utiliza-se o seguinte procedimento:

Parte-se de várias proporções no binário tensoativo e fase apolar (ou cotensoativo/tensoativo e fase apolar) de forma de corremos sobre a curva A, representada na Figura 10, e em cada ponto é titulado com a solução aquosa. As transições WIV+sólido? WIV? WII? WIII? WI apresentam características próprias segundo a classificação de Winsor. As quais são observadas visualmente, após agitação e centrifugação dos pontos sob a curva A.

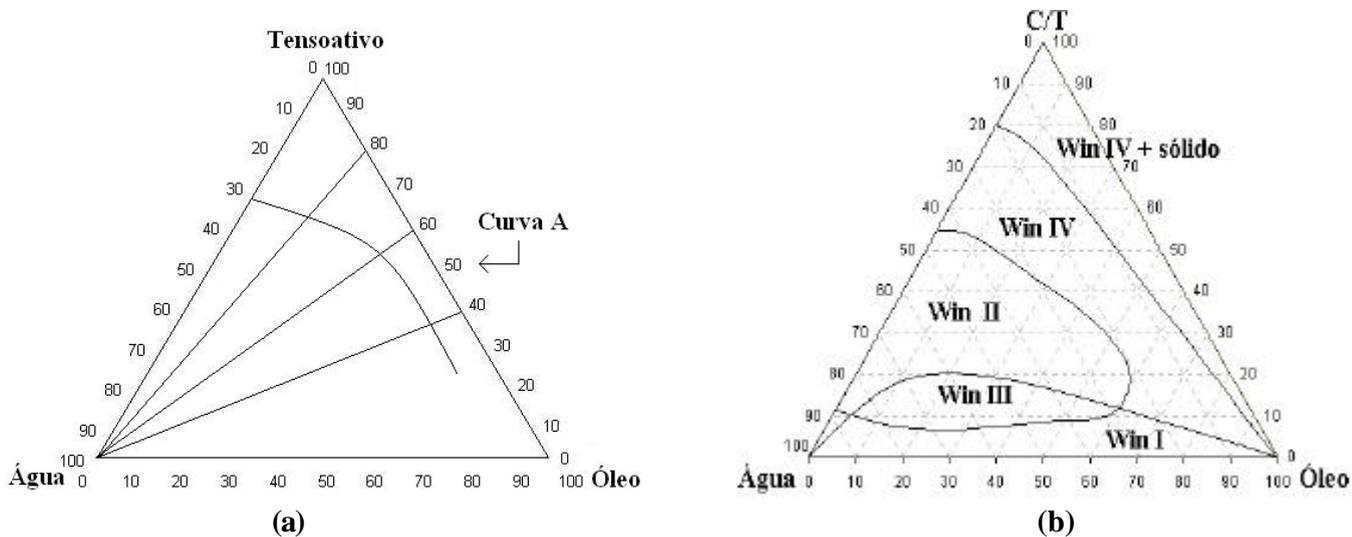


Figura 10: (a) Representação gráfica da distribuição de pontos na construção de diagrama pseudoternários, (b) diagrama de fases genérico com as regiões de Winsor.

3.3.2- Etapas experimentais realizadas para a obtenção dos diagramas de fases:

De acordo com a classificação de Winsor pode-se então definir as regiões dos diagramas de fases.

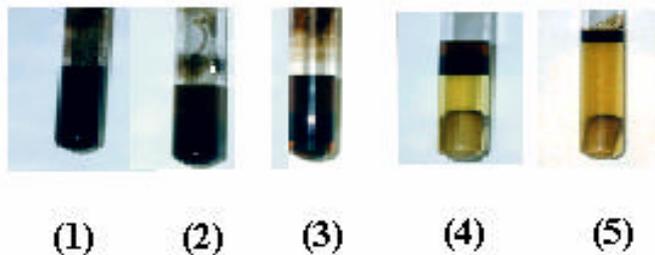


Figura 11: Representação dos pontos experimentais utilizados para obtenção dos Diagramas de Fases.

3.4. Estudo da Tensão Superficial

A força de atração exercida pelas moléculas de um líquida, uma sobre as outras, são de considerável grandeza. As moléculas situadas no interior de um líquido são atraídas em

todas as direções pelas moléculas vizinhas e, por isso, a resultante das forças que atuam sobre cada molécula é praticamente nula. As moléculas da superfície do líquido, entretanto, sofrem apenas atração lateral e inferior. Esta força para o lado e para baixo cria a tensão na superfície, que faz a mesma comportar-se como uma película elástica. A força resultante dá origem a tensão superficial. Devido à tensão superficial, os líquidos comportam-se como se estivessem a sua superfície, revestida por uma membrana invisível causando uma resistência à penetração. A tensão superficial justificada a forma esférica das gotas dos líquidos, como também, explica o fenômeno chamado capilaridade.

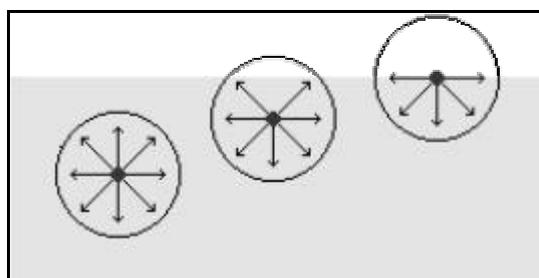


Figura 12: Arranjo de forças moleculares em um líquido.

A tensão superficial é expressa pela relação:

$$T = \frac{\text{Trabalho}}{\text{Área}} = \frac{\text{Erg}}{\text{cm}^2} = \frac{\text{Dina}}{\text{cm}} \quad (01)$$

Os dados de tensão superficial dos tensoativos são obtidos em um Tensiômetro Krüss (figura 12), com o intuito de determinar o abaixamento da tensão superficial através da adição de tensoativos. Neste estudo é feita uma curva de Concentração de tensoativo (concentrações conhecidas de 0,005% a 1%) versus tensão superficial e com isto determina-se a CMC.



Figura 13: Tensiômetro Krüss.

3.5. Estudo da interface plana água-óleo

O estudo da interface é realizado no mesmo tensiômetro Krüss onde se mede a tensão superficial. Esta tensão interfacial é medida quando o sensor rompe a interface destas duas fases imiscíveis. Neste procedimento, utiliza-se uma amostra de 20 ml de água e 20 ml de óleo.

3.6. Determinação da área da parte polar dos tensoativos

A concentração de excesso de superfície de tensoativo interface ar-solução, G , e a área da superfície por molécula foi determinado usando a equação da isoterma de adsorção de Gibbs. Onde γ , é a tensão superficial em mN/m; G , é um quantidade adsorvida em mol/m²; T , é a temperatura absoluta, $R = 8.314$ J/mol K e N_a é o número de Avogadro.

$$G = -\frac{1}{nRT} \left(\frac{d\gamma}{d \ln C} \right) \quad (02)$$

$$\text{Área} = (N_a G)^{-1} \quad (03)$$

O valor de n (o número de espécies à interface cuja concentração à interface muda com a mudança de concentração de tensoativo).

3.7. Ensaio de Filtração

A filtração é uma operação unitária que permite separar os constituintes de uma suspensão mediante sua passagem através de um meio poroso – o meio filtrante. Dentre as operações de separação sólido-líquido, a filtração pertence ao grupo das que possibilitam grandes fatores de separação, produzindo clarificados límpidos e concentrados com altos teores de sólidos.

Procedimento experimental:

Pesa-se o filtro prensa (para posteriormente, por diferença, obter a massa da torta) e pesa-se 30g de diatomita, em seguida, mistura-se com 200 ml de água destilada. Adapta-se ao filtro prensa o meio filtrante e em seguida, coloca-se a mistura a ser filtrada. Esta etapa é responsável pela formação da pré-camada que simulará um testemunho de rocha com porosidade conhecida. A concentração da alimentação, bem como a porosidade média da torta pode ser determinada por medida da massa úmida e seca da amostra.

Com os dados experimentais coletados das várias misturas água/óleo/tensoativo, é possível construir um diagrama relacionando $(t - t_1) / (V - V_1)$ e V e, com isso, determinar a resistividade da torta e a resistência do meio filtrante à passagem dos fluidos em estudo e observar o efeito dos tensoativos e da salinidade do sistema.

Diante da ineficiência do sistema de filtração existente, tornou-se necessário a montagem de um novo sistema de filtração que será utilizado posteriormente, possibilitando a continuidade deste trabalho, que será realizado por um aluno de doutorado.

3.8. Montagem do Sistema de Filtração

O esquema de filtração utilizado neste trabalho pode ser visualizado na figura abaixo.

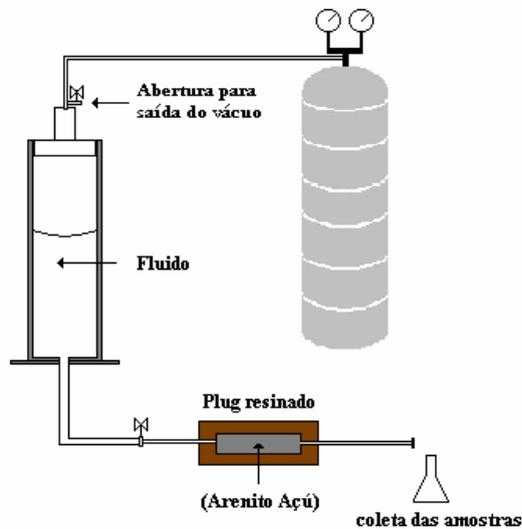


Figura 14: Sistema de filtração

O sistema apresenta dois êmbolos que exercem forças no fluido, essas forças foram transformadas em pressão para o cálculo da permeabilidade.

O plug utilizado foi doado pelo Laboratório de Polímeros (ANP/PRH 30 – Departamento de Química, UFRN). A sua elaboração foi realizada da seguinte maneira: O testemunho de rocha utilizado (arenito Botucatu) foi isolado externamente para evitar que o fluido escoasse pelas paredes. Os materiais utilizados para montagem do plug resinado foram: dois discos de acrílico, durepox, conexões, anilhas, dois tubos de aço 316 ¼” de espessura e resina (Epóxi 665), nesta resina foram adicionados dois endurecedores, o HY 850 e o HY 830.

Os testemunhos utilizados foram isolados com resina e apresentaram as seguintes dimensões: 3,782 cm de diâmetro e 8,668 cm de comprimento (Figura 10). A salmoura utilizada foi composta de solução de KCl a 2% em peso. O óleo (petróleo) utilizado tem viscosidade igual a 130 mPa·s e 1,13 g/cm³ de densidade, a 26°C. Todos os testemunhos, antes de serem resinados, foram calcinados a 700°C durante 18 horas, para retirada da água de superfície e de algumas substâncias orgânicas com o objetivo de aumentar a permeabilidade dos testemunhos.

Os ensaios de permeabilidade seguiram as seguintes etapas:

- 1ª Etapa: Para determinar a permeabilidade inicial e a porosidade do testemunho, foi injetada salmoura (solução de KCl a 2% em peso), à vazão constante, através do testemunho, na direção oposta a da produção de óleo, a 30 psi;
- 2ª Etapa: Com o testemunho totalmente saturado com salmoura, foi injetado óleo, à vazão constante, na direção da produção, a 30 psi;
- 3ª Etapa: Com o objetivo de verificar a mobilidade da salmoura, após a saturação do testemunho, foi injetada salmoura novamente à vazão constante, na direção oposta a da produção de óleo, a 30 psi;
- 4ª Etapa: Em seguida foi injetada uma microemulsão com o objetivo de verificar o fator de recuperação do petróleo.

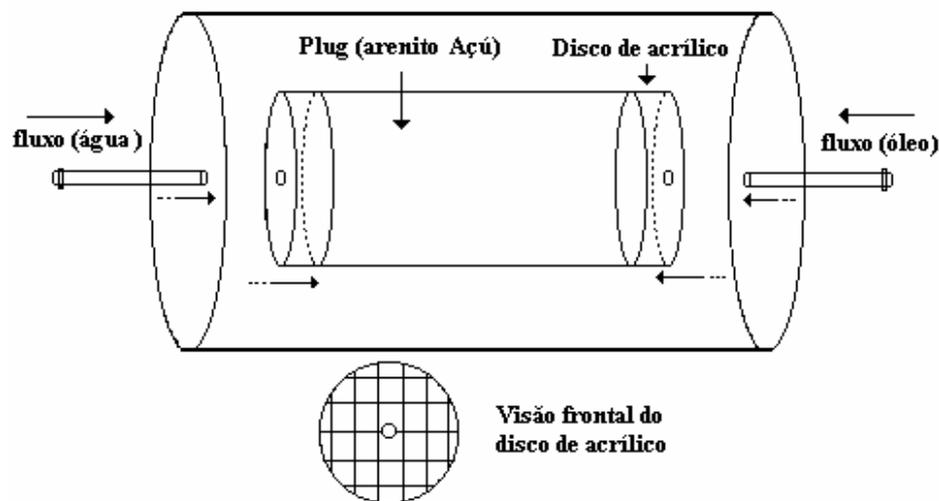


Figura 15: Esquema do plug resinado.

As permeabilidades dos testemunhos foram determinadas através da equação de Darcy, utilizada para fluxo de fluidos em meios porosos, de acordo com a seguinte equação:

$$K = \frac{Q \cdot \mu \cdot L}{A \cdot \Delta P} \quad (4)$$

Em que: K é a permeabilidade absoluta do meio poroso (mD), Q é a vazão (cm³/s), μ é a viscosidade do fluido (kg/m·s), L é o comprimento do meio poroso (cm), A é a área do meio poroso (cm²) e ΔP é o diferencial de pressão aplicado (kgf/cm·s²). 1 Darcy (D) equivale a $0,97 \cdot 10^{-12}$ cm².

As forças exercidas no fluido foram transformadas em pressão pela seguinte expressão:

$$P = \frac{F}{A} \quad \therefore \quad F = P \times A \quad (5)$$

A força hidráulica (F_H) é igual à força exercida no fluido (F_F):

$$P_H A_H = P_F A_F$$

$$P_F = \frac{P_H A_H}{A_F} = \frac{P_H \pi D_H^2 / 4}{\pi D_F^2 / 4} = \frac{P_H D_H^2}{D_F^2} \quad (6)$$

D_F é o diâmetro do êmbolo maior, igual a 8,858 cm e D_H é o diâmetro do êmbolo menor, igual a 5,02 cm. P_H é a pressão estabelecida para realizar cada experimento.

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.-Resulta dos e Discussões

4.1. Diagramas Seleccionados

Os gráficos abaixo mostram diagramas pseudoternários com regiões de microemulsões, utilizando o sistema óleo de coco saponificado (tensoativo-T), álcool butílico (cotensoativo-C), querosene/petróleo (fase orgânica-F.O.) e água destilada (fase aquosa-F.A.) para uma razão constante de $C/T = 2$.

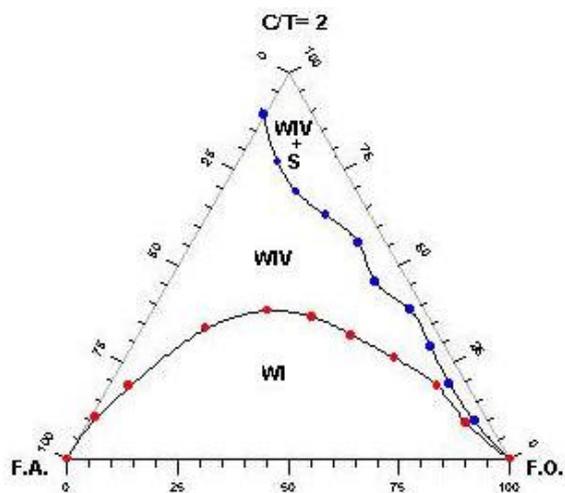


Figura 16: Diagrama para 1% de petróleo em F.O.

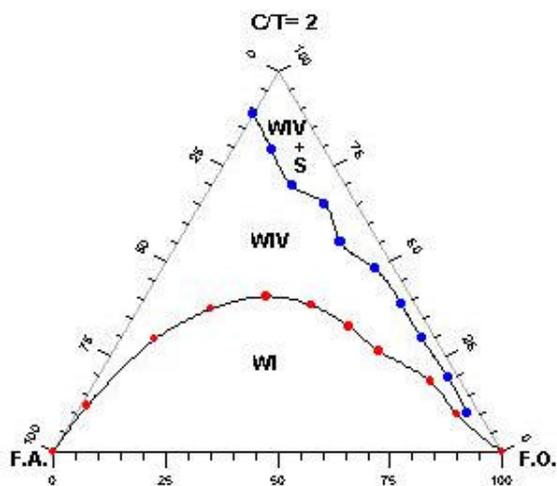


Figura 17: Diagrama para 3% de petróleo em F.O.

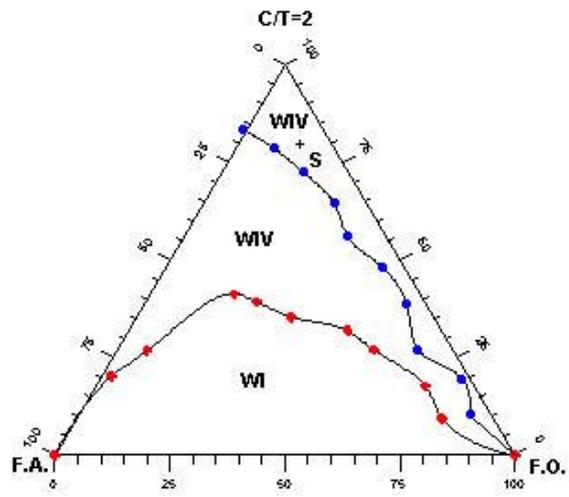


Figura 18: Diagrama para 5% de petróleo em F.O.

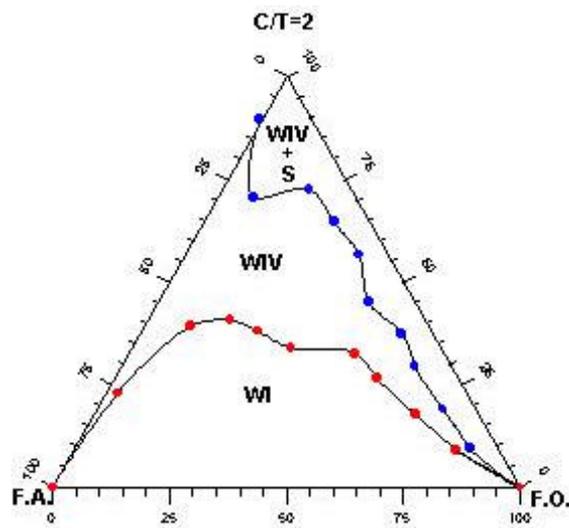


Figura 19: Diagrama para 7,5% de petróleo em F.O.

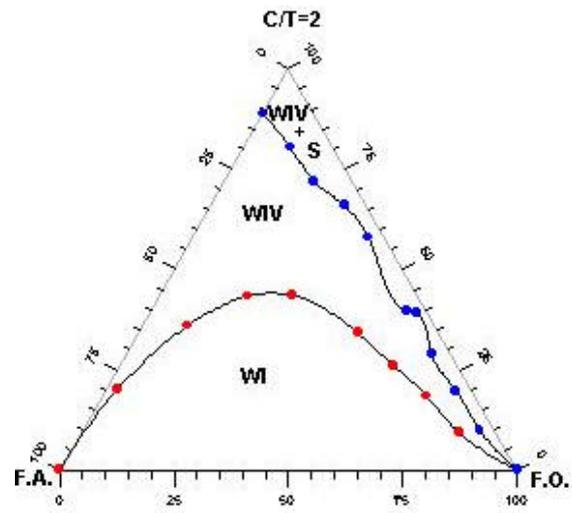


Figura 20: Diagrama para 10% de petróleo em F.O.

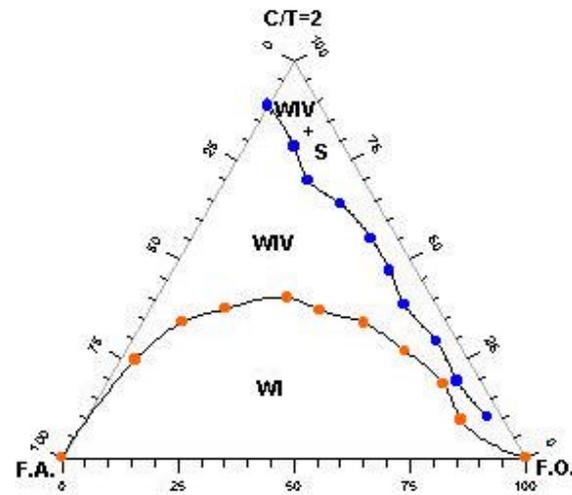


Figura 21: Diagrama para 20% de petróleo em F.O.

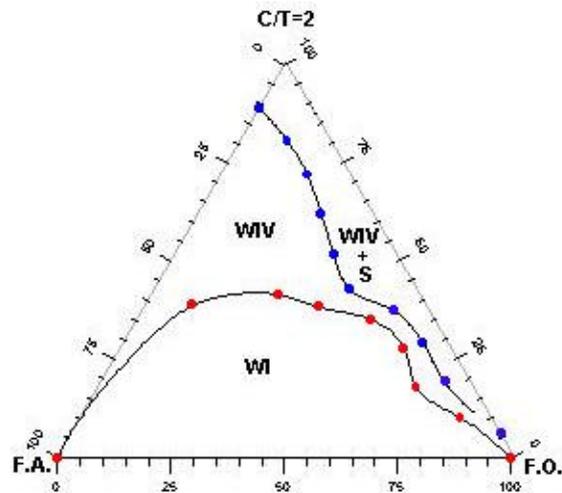


Figura 22: Diagrama para 50% de petróleo em F.O.

Para a determinação das regiões de miscibilidade e análise da influência da salinidade foram utilizados sistemas petróleo/salmoura/tensioativo, tendo a fase oleosa: 40% de petróleo e 60% de querosene, fase aquosa: salmoura (solução de KCl 2% em peso), e tensioativo: óleo de coco saponificado (OCS). Foram analisadas as influências dos cotensioativos (álcool isoamílico e álcool isopropílico) e a razão cotensioativo/tensioativo variando de 2 a 4. Sendo os diagramas construídos com razão $C/T=2$ desconsiderados, pois apresentaram apenas a região de WIV (microemulsão). Os diagramas construídos com razão $C/T=4$ não apresentaram boas definições das regiões de miscibilidade.

De acordo com os resultados foi selecionado o diagrama (Figura 23) construído com o cotensioativo: álcool isoamílico e razão cotensioativo/tensioativo igual a 3 que apresentou melhor definição das regiões de miscibilidade onde é possível observar a ocorrência da região de Winsor II, devido a influência da salinidade.

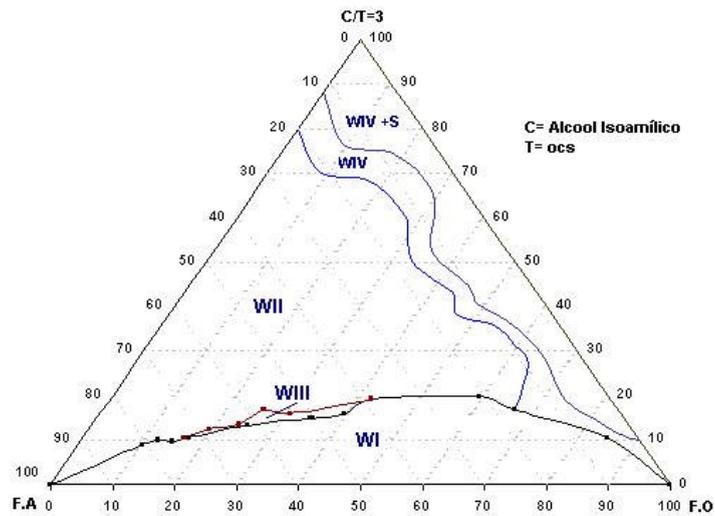


Figura 23: Diagrama para 40% de petróleo em F.O, razão C/T =3 e 2% de KCl em F.A

Uma microemulsão saturada em óleo composta por 80% da fase oleosa, 10% da razão C/T e 10% da fase aquosa (ponto da região de WI) foi injetada com o intuito de obter a máxima recuperação.

4.2.- Determinação da área da parte polar dos tensoativos.

Tabela 01: CMC e Área da parte polar dos tensoativos.

Tensoativo	CMC (fração molar)	PM(g/mol)	S(Å ²)
Sabão Base	$5,88 \times 10^{-3}$	260	37,19
OCS	$3,66 \times 10^{-4}$	260	66,4

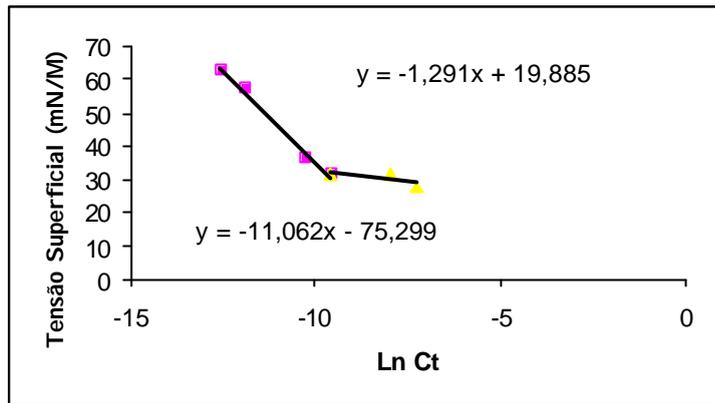


Figura 24: Tensão Superficial versus Logaritmo da Concentração (Sabão Base).

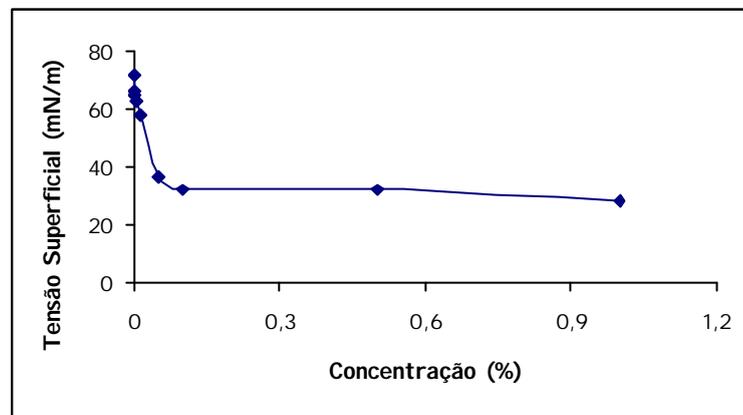


Figura 25: Tensão Superficial versus Concentração (Sabão base).

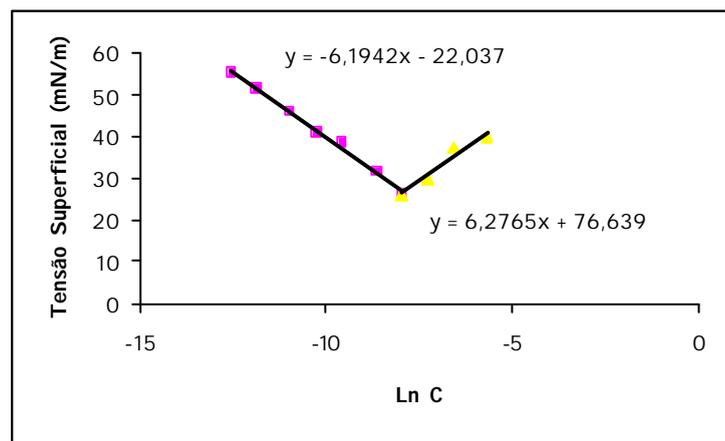


Figura 26: Tensão Superficial versus. Logaritmo da Concentração (OCS).

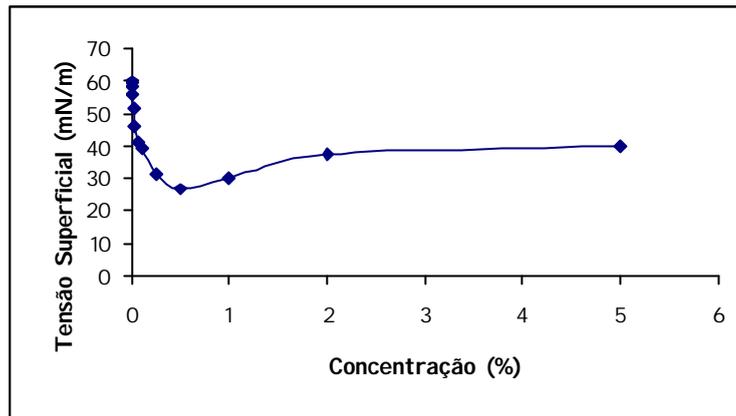


Figura 27: Tensão Superficial versus Concentração (OCS).

De acordo com a Tabela 01 pode-se observar que a CMC do OCS é 6,22 vezes maior que a CMC do sabão base. Com relação ao estudo da área superficial dos tensoativos estudados pode-se observar que a área de uma molécula do OCS é quase duas vezes maior que a do sabão base.

4.3. Cálculo da permeabilidade

Foram realizados três testes de escoamento nas seguintes pressões: 20, 30 e 40 Kgf/cm². As figuras abaixo mostram os resultados destes testes. Estas pressões foram escolhidas para que o fluxo na saída do plug mantivesse uma baixa vazão, para garantir que o fluido escoasse por todo o corpo do plug. Estes testes foram realizados primeiramente com água para a determinação da permeabilidade da rocha.

Os cálculos da permeabilidade (K) foram realizados de acordo com a equação 7:

$$K = \frac{Q\mu L}{A \Delta P} \quad (7)$$

Q é a vazão média, μ é a viscosidade da água igual a 1 cP (0,001 Kg/m.s), L é o comprimento do plug de arenito, A a área do plug e ΔP a queda de pressão no sistema.

As forças exercidas no fluido foram transformadas em pressão pela seguinte expressão:

$$P = \frac{F}{A} \therefore F = P \times A \quad (8)$$

A força hidráulica (F_H) é igual à força exercida no fluido (F_F):

$$P_H A_H = P_F A_F$$

$$P_F = \frac{P_H A_H}{A_F} = \frac{P_H \pi D_H^2 / 4}{\pi D_F^2 / 4} = \frac{P_H D_H^2}{D_F^2} \quad (9)$$

D_F é o diâmetro do êmbolo maior, igual a 8,858 cm e D_H é o diâmetro do êmbolo menor, igual a 5,02 cm. P_H é a pressão estabelecida para realizar cada experimento.

Para a $P = 20 \text{ Kgf/cm}^2$:

$$\Delta P = P_F = \frac{P_H D_H^2}{D_F^2} = 20 \frac{\text{Kgf}}{\text{cm}^2} \left(\frac{5,02}{8,858} \right)^2 = 6,423 \frac{\text{Kgf}}{\text{cm}^2}$$

$$K = \frac{Q \mu L}{A \Delta P} = \frac{0,1554 \frac{\text{mL}}{\text{s}} \times 0,001 \frac{\text{Kg}}{\text{m.s}} \times 8,668 \text{ cm}}{11,23 \text{ cm}^2 \times 6,423 \frac{\text{Kgf}}{\text{cm}^2}} = 1,90 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$$

Para a $P = 30 \text{ Kgf/cm}^2$:

$$\Delta P = P_F = \frac{P_H D_H^2}{D_F^2} = 30 \frac{\text{Kgf}}{\text{cm}^2} \left(\frac{5,02}{8,858} \right)^2 = 9,635 \frac{\text{Kgf}}{\text{cm}^2}$$

$$K = \frac{Q \mu L}{A \Delta P} = \frac{0,7085 \frac{\text{mL}}{\text{s}} \times 0,001 \frac{\text{Kg}}{\text{m.s}} \times 8,668 \text{ cm}}{11,23 \text{ cm}^2 \times 9,635 \frac{\text{Kgf}}{\text{cm}^2}} = 5,78 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$$

Para a P = 40 Kgf/cm²:

$$\Delta P = P_F = \frac{P_H D_H^2}{D_F^2} = 40 \frac{\text{Kgf}}{\text{cm}^2} \left(\frac{5,02}{8,858} \right)^2 = 12,85 \frac{\text{Kgf}}{\text{cm}^2}$$

$$K = \frac{Q \mu L}{A \Delta P} = \frac{1,4621 \frac{\text{mL}}{\text{s}} \times 0,001 \frac{\text{Kg}}{\text{m.s}} \times 8,668 \text{ cm}}{11,23 \text{ cm}^2 \times 12,85 \frac{\text{Kgf}}{\text{cm}^2}} = 8,95 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$$

Tabela 02: Dados de vazão para P = 30 Kgf/cm².

ENSAIO 01		
P = 30 kgf/cm ²	Volume total 700 mL	
Vol (ml)	tempo (s)	Q (mL/s)
100	108	0,92593
150	180	0,83333
200	260	0,76923
250	342	0,73099
300	439	0,68337
350	532	0,65789
400	656	0,60976
450	750	0,60000
500	865	0,57803
MÉDIA		0,70984

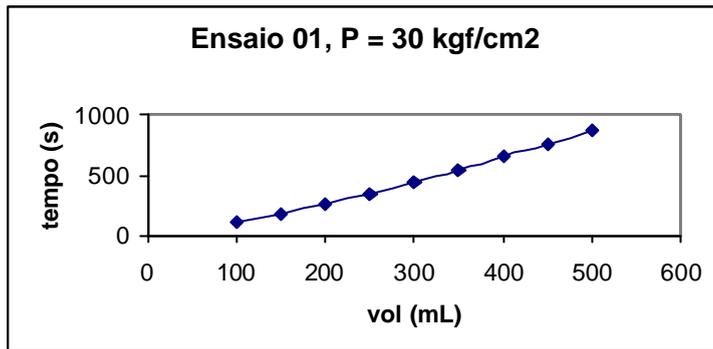


Figura 28: Volume versus Tempo (P = 30 Kgf/cm²).

Tabela 03: Dados de vazão para $P = 40 \text{ Kgf/cm}^2$.

Ensaio 02		
P = 40 kgf/cm ²		
Volume total 700 mL		
Vol (mL)	tempo (s)	Q (mL/s)
100	62	1,612903
150	95	1,578947
200	130	1,538462
250	168	1,488095
300	207	1,449275
350	240	1,458333
400	280	1,428571
450	316	1,424051
500	358	1,396648
550	401	1,371571
600	449	1,336303
Média		1,462105

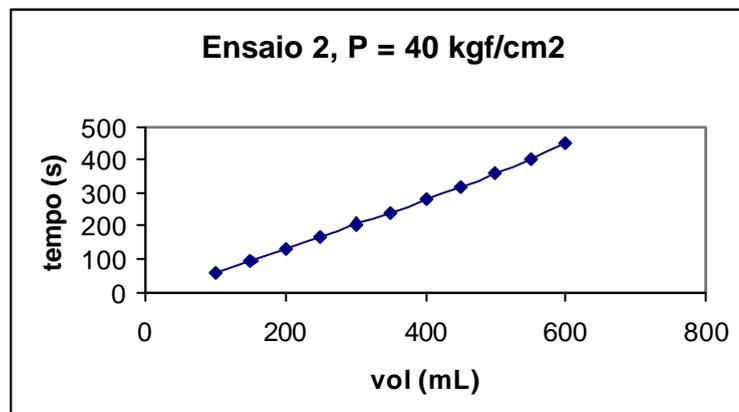


Figura 29: Volume versus Tempo ($P = 40 \text{ Kgf/cm}^2$).

Tabela 04: Dados de vazão para $P = 20 \text{ Kgf/cm}^2$.

Ensaio 03		
P = 20 kgf/cm ²		
Volume total 700 mL		
Vol (mL)	tempo (s)	Q (mL/s)
50	181	0,276243
100	450	0,222222
150	735	0,204082
200	1177	0,169924
250	1617	0,154607
300	2482	0,12087
350	3240	0,108025
400	3879	0,103119
450	4575	0,098361
490	4971	0,098572
	Média	0,155602

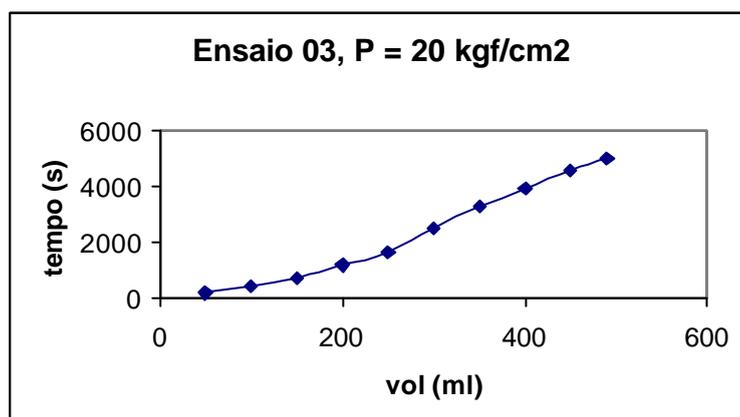


Figura 30: Volume versus Tempo ($P = 20 \text{ Kgf/cm}^2$).

Na Tabela 04 é possível visualizar que a vazão foi diminuindo ao longo do tempo, porém para os cálculos da permeabilidade do testemunho de rocha foi utilizada a média destas vazões. E o mesmo foi feito para as pressões de 30 e 40 Kgf/cm^2 , que também houve uma diminuição da vazão com o tempo.

Tabela 05: Dados de Permeabilidade e Vazão para cada pressão utilizada.

Pressão (Kgf/cm ²)	Permeabilidade (cm ²)	Q (mL/s)
20	1,90 x 10 ⁻¹⁰	0,1554
30	5,78 x 10 ⁻¹⁰	0,7085
40	8,95 x 10 ⁻¹⁰	1,4621

De acordo com a Tabela 05 acima observa-se que à medida que a pressão aumenta a permeabilidade da rocha também aumenta, isto ocorreu devido ao aumento não proporcional da vazão volumétrica, pois durante os primeiros ensaios experimentais houve um pouco de dificuldade para controlar este parâmetro.

4.4. Cálculo da Porosidade dos Testemunhos

A porosidade dos testemunhos foi determinada através da diferença de volume do testemunho, antes e após a saturação com salmoura, de acordo com a equação:

$$\phi = \frac{V_v}{V_t}$$

onde: ϕ é a porosidade do testemunho, V_t é a volume total do testemunho e V_v é o volume de vazios.

O volume de poro do testemunho foi determinado, de acordo com a equação:

$$V_p = \phi \cdot V_t$$

onde: V_p é o volume de poro e V_t é o volume do testemunho.

A Tabela 06 apresenta alguns parâmetros dos testemunhos utilizados nos ensaios experimentais. A porosidade e a permeabilidade foram obtidas na primeira passagem da salmoura pelo testemunho.

Tabela 06 – Parâmetros dos testemunhos.

Testemunho	Porosidade (%)	Volume de poro (cm ³)	Permeabilidade (D)
1	22	21,42	1,92
2	20	19,50	4,51
3	22	21,42	6,32
4	28	26,54	5,43
5	21	20,44	3,82
6	15	14,60	2,18

A Figura 31 mostra a variação da vazão com o tempo para determinação da permeabilidade de cada testemunho, estas vazões não variaram muito e para o cálculo da permeabilidade foi utilizada a vazão média de cada ensaio.

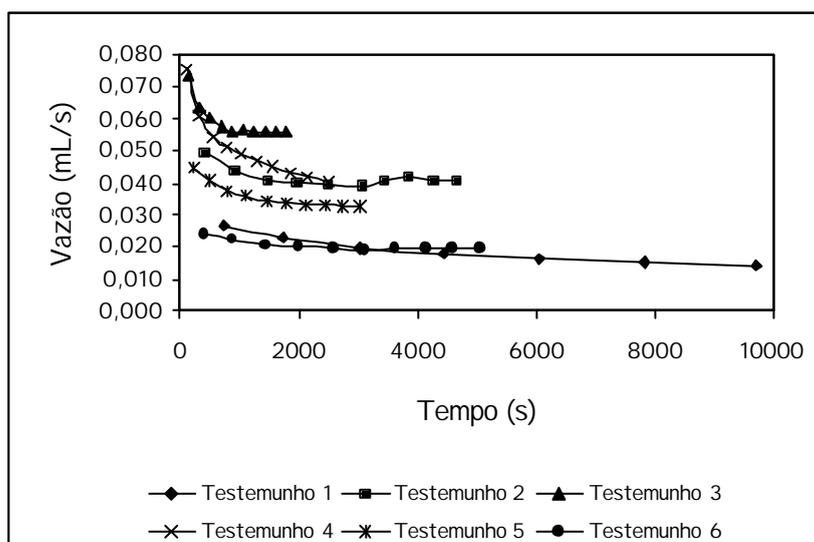


Figura 31: Dados de vazão versus tempo para os testemunhos utilizados.

A Figura 32, a seguir representa a variação da permeabilidade e da porosidade para cada testemunho utilizado, observa-se que as permeabilidades e as porosidades para cada testemunho variaram um pouco, na faixa de 1,92 a 6,32 D e 15 a 28 %, respectivamente, pois estes dois parâmetros são característicos de cada testemunho utilizado.

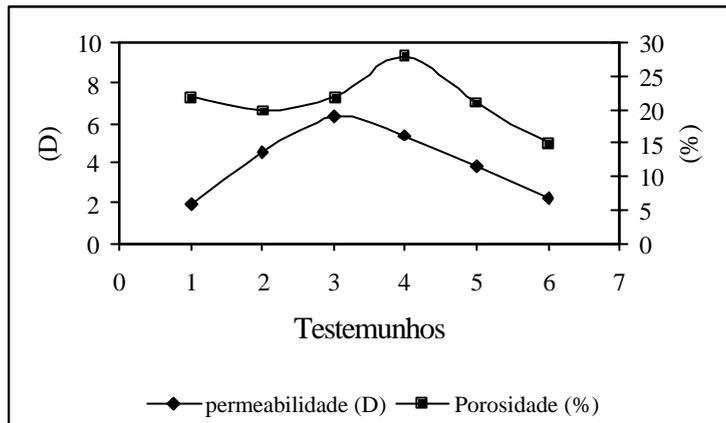


Figura 32: Dados de permeabilidade e porosidade para os testemunhos utilizados.

Cálculo do fator de recuperação:

O testemunho utilizado para avaliar a recuperação do petróleo possui porosidade igual a 24%, onde através de um balanço de massa foi possível estimar o fator de recuperação.

FR x 100= fator de recuperação

V_a = Vol.de óleo que a micro arrastou = 5,2 mL

V_p = Volume de óleo contido no plug =7mL

$$FR = \frac{V_a}{V_p} = \frac{5.2}{7} = 0,74$$

FR= 74%

Capítulo V

CONCLUSÕES

5.- Conclusões

Os diagramas de fases pseudoternários para o sistema OCS, querosene/petróleo/água destilada, apresentaram regiões de microemulsões bastante satisfatórias. As regiões de microemulsão foram obtidas variando a concentração da fase orgânica nos percentuais 1%, 3%, 5%, 7,5%, 10%, 20% e 50% onde não foi observada diminuição significativa na região (W-IV). O que nos leva a concluir:

* A presença do petróleo no querosene não afeta a região de microemulsão do sistema OCS/querosene/água.

* O OCS propicia a formação de microemulsões com petróleo.

Analisando os resultados de concentração micelar crítica dos tensoativos estudados pode-se concluir que a quantidade mínima de tensoativo a ser adicionada na água de injeção é bem menor no caso do sabão base. No caso do estudo de área superficial o OCS leva vantagem sobre o sabão base pois para uma mesma área de contato é preciso utilizar menos OCS do que o sabão base.

Os testes de escoamento, realizados com água, para determinar a permeabilidade do testemunho de rocha mostraram que é preciso ter um maior controle na vazão do sistema, pois para pressões diferentes (20, 30 e 40 kgf/cm²) foram obtidos diferentes resultados. A viscosidade da água é a mesma para os três experimentos como também o comprimento e a área do plug, portanto, para se obter uma mesma permeabilidade é necessário que haja um aumento proporcional da vazão com a pressão, por isso a importância de se controlar mais a variação da vazão durante cada experimento.

Portanto, a eficiência de deslocamento, que depende das tensões interfaciais entre o fluido injetado, a rocha e os fluidos do reservatório e do volume injetado, exprimiu percentuais de, aproximadamente, 74% do óleo que existia inicialmente dentro dos poros do testemunho.

Capítulo VI

BIBLIOGRAFIA

6. Bibliografia

- [1] **BARROS NETO2, E.L.** *Extraction liquide-liquide a deux phases aqueuses: systemes phénol/tensio-actifs polyéthoxylés*. Thèse (Docteur-Ingénieur), Institut National Polytechnique de Toulouse. França, 1999.
- [2] **CASTRO DANTAS, T. N.; SOUSA, P. F.:** *A new alternative in petroleum emulsion break down: microemulsions*, In: FRIST INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON COLLOID CHEMISTRY IN OIL PRODUCTION, 1., 1995. Anais ...1995. p. 267-273
- [3] **FOUST, A. S.; WENZEL, L. A.; CLUMP, C. W.;** et al– *Princípios das Operações Unitárias*. 1. ed., Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1982.
- [4] **HERBECK, E.F., HEINTZ,R.C., HASTINGS, J.R.,** *Fundamentals of Tertiary Oil Recovery*, Part 1: Why Tertiary Recovery?, in *Petroleum Engineer*, jan, p 36-43, 1976.
- [5] **HOAR, T.P.; SCHULMAN, J.H.** *Nature*, Londres: V.152, p. 102, 1943. Em: PAUL, B.K.; MOULIK, S.P.. *Microemulsions: an overview*. *J. Dispersion Science and Technology*: V. 18, Nº 4, 301-367, 1997.
- [6] **LEITE, R.H.L.** *Extração de cromo de efluentes de curtumes utilizando microemulsões*. Dissertação de Mestrado, UFRN. Natal: DEQ/PPGEQ, 1995.
- [7] **MOURA, M.C.P. A.** *Otimização do Processo de Recuperação do Cromo de efluentes de curtumes por microemulsões no Extrator Morris*. Dissertação de Mestrado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Área de concentração: Pesquisa e Desenvolvimento de Tecnologias, Natal / RN, 1997.
- [8] **MITTAL, K. L. :** *Solution Chemistry of Surfactants*, 1 ed., New York: Plenum Press, 1979. V.1.
- [9] **F. YASAMBERTT, F. VEJAR, J. PAREDES, J-L. SALAGER.** *Colloids and Surfaces*. A 137 (1997) 189-196.
- [10] **M. MIURA, M. KODAMA**, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 45 (1972) 428.
- [11] **C.S. MA, G.Z. LI, Y.M. XU, H.Q. WANG, X.F. YE,** *Colloids Surf.* A 143 (1998) 89.
- [12] **F. LI, G.Z. LI, L.M. ZHAI, L.Q. ZHENG, H.L. WANG, J.** *Dispers. Sci. Technol.* 15 (1994) 705.
- [13] **JIAN-HAI MU, GAN-ZUO LI, WEI-CAN ZHANG, ZHENG-WU WANG .** *Colloid and Surface*. A 194 (2001) 1–6.
- [14] **V. SEREDYUK, E. ALAMI, M. NYDE´N, K. HOLMBERG, A.V. PERESYPKIN, F.M. MENGER.** 2001. *Colloids and Surfaces*.

[15] **J.M. SMITH, H.C. VAN NESS, M.M. ABBOTT.** *Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química.* Quinta Edição. 2000. Editora: Livro Técnico Científico.

[16] **THOMAS, J. E.,** *Fundamentos de Engenharia de Petróleo,* Rio de Janeiro: Interciência: PETROBRAS, 2001.

[17] **BOUAZZA, A.; VANGPAISAL, T.** *An apparatus to measure gas permeability of geosynthetic clay liners,* Geotextiles and Geomembranes, vol. 21, 85 – 101, 2003.

[18] **VALESTRAND, R.; GRIMSTAD, A.; KOLLTVEIT, K.; NAEVDAL, G.; NORDTVET, J.** *Simultaneous determination of absolute and relative permeabilities,* Int. J. Therm Sci, vol. 41, 546 – 556, 2002.

ANEXO I

Relatório de Estágio Supervisionado



CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA



RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO
**ANÁLISE DOS CONSTITUINTES
DO GÁS NATURAL
VIA CROMATOGRAFIA GASOSA**

Professor Orientador:
Gilson Gomes de Medeiros

Supervisor de Estágio:
Eng. Alcides Romano Balthar

Aluna:
Karla Silvana M. Gadelha de Sousa

Natal (RN), 13 de fevereiro de 2003.



SUMÁRIO

Resumo	64
1. Introdução	64
2. Objetivos	64
3. Histórico da Empresa	65
3.1. Objetivos do CTGÁS	65
3.2. Unidade de Negócios e Pesquisa Aplicada (UNPA)	66
3.2.1. Objetivo	66
3.2.2. Laboratórios da UNPA	66
3.2.2.1. Laboratório de Caracterização Química (LCQ)	66
4. Fundamentação Teórica	67
4.1. Gás Natural	68
4.2. Introdução à Cromatografia gasosa	73
4.2.1. Detectores	74
4.2.2. Técnicas Utilizadas em Cromatografia gasosa	75
4.2.3. Análise Quantitativa por Cromatografia	76
4.2.4. Determinação das áreas dos picos	78
4.2.5. Aparelhagem Empregada em Cromatografia	79
5. Atividades Realizadas	80
5.1. Execução de Procedimentos Operacionais (PO's)	80
5.2. Levantamento de documentos normativos em relação aos ensaios	81
5.3. Controle e Troca de Cilindros	82
5.4. Atividades Administrativas	82
5.5. Análise Cromatográfica do Gás Natural (Serviço)	82
5.5.1. Princípios Analíticos	82
5.5.1.1. Preparo da Amostra	82
5.5.1.2. Desenvolvimento	83



5.5.2. Operação do Equipamento	84
5.5.2.1 Desenvolvimento	84
5.5.3. Tratamento dos Dados	85
5.5.3.1. Aquisição e inserção dos dados cromatográficos	86
6. Dificuldades Encontradas	88
7. Conclusões	89
8. Referências Bibliográficas	90
9. Referências Eletrônicas	90



RESUMO

O presente relatório descreve as atividades desenvolvidas durante o período do estágio supervisionado realizado pela aluna Karla Silvana M. Gadelha de Sousa, do curso de Engenharia Química da UFRN, no Laboratório de Caracterização Química - LCQ, pertencente à Unidade de Negócios e Pesquisa Aplicada do Centro de Tecnologia do Gás – CTGÁS, no período de 21 de outubro de 2002 a 15 de fevereiro de 2003, perfazendo um total de 360 horas.

1. Introdução

Durante o estágio supervisionado, foram realizadas atividades relacionadas às necessidades do LCQ, o qual já tinha um cronograma de ação estabelecido para o ano vigente, sendo relevante citar as análises de gás natural (GN) via cromatografia gasosa.

As atividades foram desenvolvidas sob supervisão direta do Engenheiro e coordenador do LCQ, Sr. Alcides Romano Balthar, com acompanhamento diário dos pesquisadores Marcílio de Melo Bayer e Vivianne M. de Oliveira e sob orientação acadêmica do professor Gilson Gomes (DEQ/UFRN).

2. Objetivos

O estágio supervisionado teve como objetivo primordial a capacitação de recursos humanos na área de petróleo e gás natural, seguindo as diretrizes do Programa de Recursos Humanos da ANP – PRH/14, coordenado pelo Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, visando a integração dos conhecimentos acadêmicos adquiridos com a realidade profissional na área de tecnologias do gás natural.



3. Histórico da Empresa

Constituído em regime de consórcio entre o SENAI (50%) e a PETROBRÁS (50%), o CTGÁS adota dois modelos de gestão de tecnologias:

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

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

O CTGÁS atende às demandas tecnológicas do mercado do gás natural, atuando através de suas unidades de negócios de Educação Profissional, Informação Tecnológica, Pesquisa Aplicada e Assessoria Técnica e Tecnológica.

3.1. Objetivos do CTGÁS

- ↻ Aumentar a disponibilidade e a confiabilidade dos sistemas de utilização do gás natural e de outros combustíveis gasosos;
- ↻ Conscientizar e promover a utilização da energia de gás natural enfatizando aspectos de custo, eficiência, segurança e impacto ambiental;
- ↻ Contribuir para o aumento da competitividade das indústrias com a utilização do gás natural;
- ↻ Maximizar a eficiência energética dos sistemas de consumo para todos os segmentos de aplicação do GN;
- ↻ Contribuir para a melhoria das condições ambientais do país, a partir do incentivo para a utilização da energia do gás natural em substituição a outras fontes ou insumos energéticos;
- ↻ Prestar consultorias e serviços voltados à utilização do gás natural.



3.2. Unidade de Negócios e Pesquisa Aplicada (UNPA)

3.2.1. Objetivo

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

3.2.2. Laboratórios da UNPA

- ↗ Laboratório de Caracterização Química;
- ↗ Laboratório de Metrologia Dimensional, Pressão e Temperatura;
- ↗ Laboratório de Medição de Vazão de Gás;
- ↗ Laboratório de Combustão;
- ↗ Laboratório de Testes de Equipamentos;
- ↗ Laboratório de Caracterização Sólida;
- ↗ Laboratório de Caracterização Líquida;
- ↗ Laboratório de Simulação Numérica;
- ↗ Laboratório de Processamento de Gás Natural.

3.2.2.1. Laboratório de Caracterização Química – LCQ

O Laboratório de Caracterização Química é credenciado junto ao INMETRO em três diferentes tipos de análises:

- ↗ Determinação dos constituintes do gás natural por cromatografia em fase gasosa;



- ↪ Determinação de compostos de enxofre no gás natural e em combustíveis gasosos por cromatografia em fase gasosa;
- ↪ Determinação de umidade no gás natural (método eletrolítico).

São vários os equipamentos que proporcionam a realização de tais análises, dentre eles:

- ↪ Cromatógrafo VARIAN 3800, equipado com Star GC Workstation V 5.31 e com detectores de condutividade térmica (TCD), de chama ionizante (FID) e fotometria de chama pulsante (PFPD);
- ↪ Analisador de umidade Water Boy – MEECO;
- ↪ Diluidor de padrões Dynacalibrator Model 120 - VICI

4. Fundamentação Teórica

Devido à diversidade das atividades realizadas durante o estágio, a fundamentação teórica utilizada e adquirida durante o mesmo é constituída de anotações, livros, apostilas, catálogos, revistas e da observação de tudo que foi ensinado nas disciplinas cursadas na graduação em Engenharia Química.

Contudo, a base de todo o trabalho desenvolvido envolve os conceitos de gás natural e de cromatografia gasosa.



4.1 Gás Natural

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

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

Sua formação resulta da intensa pressão e da ação do calor sobre matérias orgânicas soterradas em grandes profundidades, desde o tempo pré-histórico, devido ao processo de acomodação da crosta terrestre.

Mais leve que o ar, o gás natural dissipa-se facilmente na atmosfera em caso de vazamento. Para que se inflame, é preciso que seja submetido a uma temperatura superior a 620 °C. A título de comparação, vale lembrar que o álcool se inflama a 200 °C e a gasolina, a 300 °C. Além disso, é incolor e inodoro, queimando com uma chama quase imperceptível. Por questões de segurança, o GN comercializado é odorizado com enxofre.

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



desmatamento e de acidentes ambientais.

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

A Tabela 01 apresenta a composição típica de um gás natural. O GN, tal como é produzido, pode conter contaminantes: inertes e gases ácidos. Os inertes, sempre presentes no GN, são o nitrogênio e o vapor de água. Os gases ácidos são assim chamados por formarem uma solução de características ácidas quando na presença de água livre. Os gases com estas características são: gás carbônico (CO_2), gás sulfídrico (H_2S), mercaptanas (R-SH), sulfeto de carbonila e dissulfeto de carbono. Para assegurar a confiabilidade do GN que atenda as especificações de mercado, segurança, transporte ou processamento posterior, torna-se necessário um controle da qualidade do GN.

<u>Constituintes</u>	Associado (1)	Não Associado (2)	Processado (3)
METANO	81,57	85,48	88,56
ETANO	9,17	8,26	9,17
PROPANO	5,13	3,06	0,42
I-BUTANO	0,94	0,47	-
N-BUTANO	1,45	0,85	-
I-PENTANO	0,26	0,20	-
N-PENTANO	0,30	0,24	-
HEXANO	0,15	0,21	-
HEPTANO E SUPERIORES	0,12	0,06	-
NITROGÊNIO	0,52	0,53	1,20
DIÓXIDO DE CARBONO	0,39	0,64	0,65
TOTAL	100	100	100
DENSIDADE (kg/m^3)	0,71	0,69	0,61



RIQUEZA (% MOL C ₃₊)	8,35	5,09	0,42
PCI (kcal/m ³)	9.916	9.583	8.621
PCS (kcal/m ³)	10.941	10.580	9.549

TABELA 01: Composição Típica do Gás Natural.

Fonte: www.gasenergia.com.br

Nota:

- 1- Gás do campo de Garoupa, Bacia de Campos
- 2- Gás do campo de Miranga, na Bahia
- 3- Saída da UPGN Candeias, na Bahia

A especificação do GN, de origem interna ou externa para comercialização no país, é regulamentada pela ANP – Agência Nacional do Petróleo, através do Regulamento nº 3/2001, anexo à revisão da portaria nº104, de 08 de julho de 2002. De acordo com este regulamento, o GN deverá atender às normas para especificação do GN, nas fases de produção, transporte e distribuição (Figura 01).

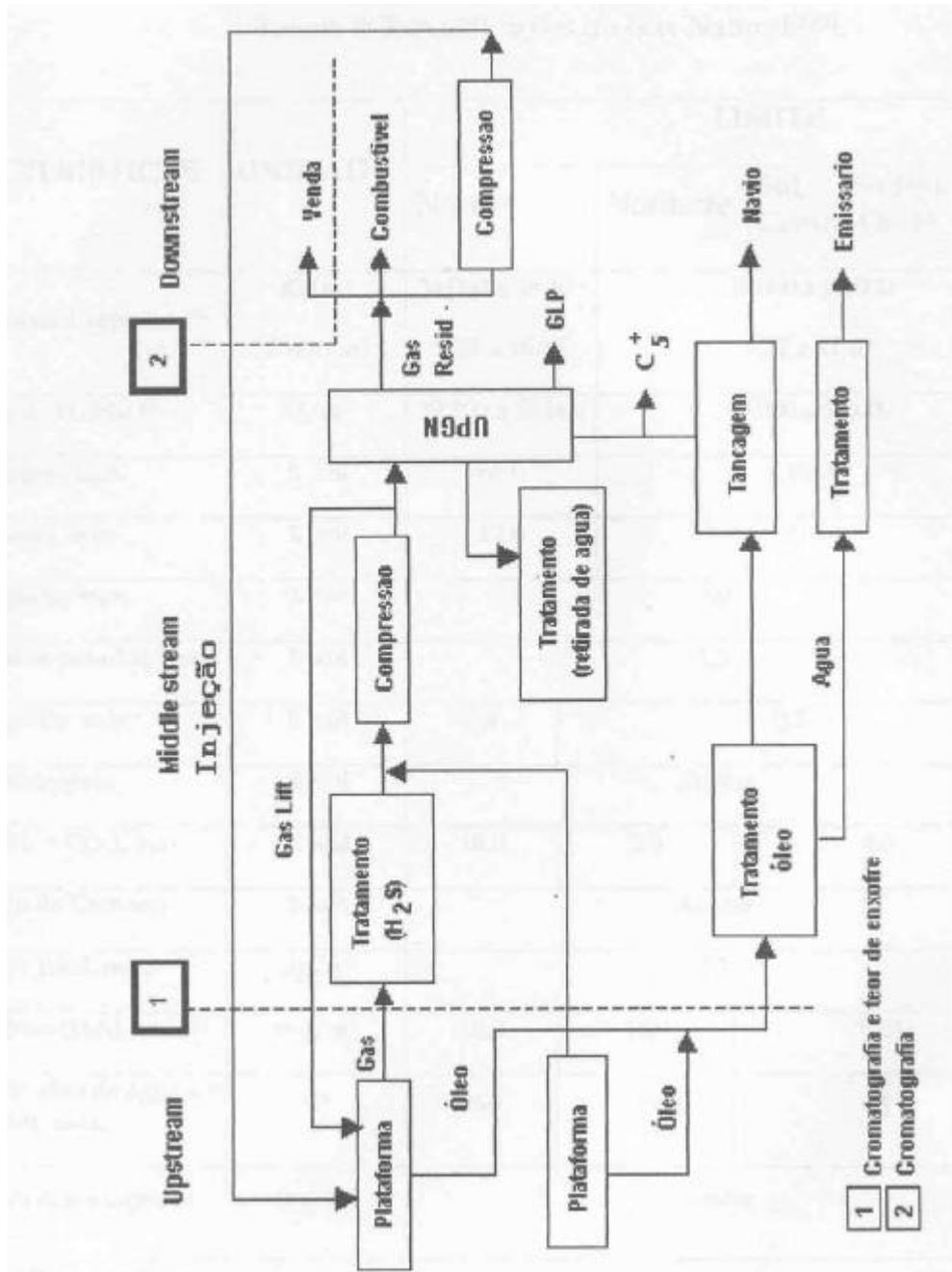


Figura 01: Fases do GN onde são realizadas análises de controle de qualidade.



4.2. Introdução à cromatografia gasosa

A cromatografia pode ser conceituada como um método físico-químico de separação, no qual os constituintes da amostra a serem separados são particionados entre duas fases, uma estacionária e de grande área, e a outra um fluido insolúvel que se move através da primeira.

A cromatografia se baseia, portanto, na partição da amostra entre uma fase **móvel** (FM), que pode ser líquida ou gasosa, e uma fase **estacionária** (FE), líquida ou sólida.

O processo cromatográfico é levado a efeito introduzindo-se a fase estacionária em um tubo (coluna cromatográfica). A amostra é introduzida no topo da coluna e a fase móvel é injetada continuamente sob condições de temperatura, pressão e vazão volumétrica constantes. Com o deslocamento da fase móvel, as substâncias começam a migrar de acordo com as interações de suas propriedades físico-químicas com as da fase móvel e as da fase estacionária.

No término da coluna, são localizados os detectores, os quais identificam as substâncias individualmente separadas e transmitem para um registrador/ integrador um sinal proporcional às suas concentrações. O gráfico obtido é chamado cromatograma (Figura 02).

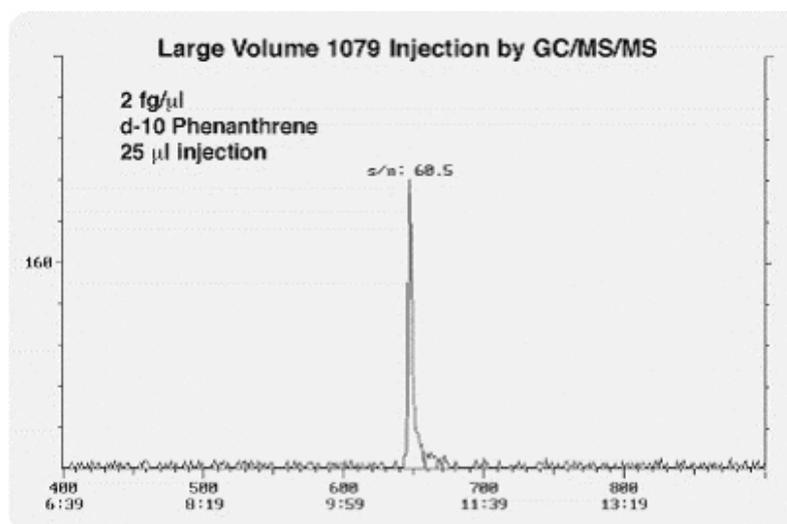


Figura 02: Cromatograma

Dispositivos especiais, e às vezes sofisticados, são necessários para manter a vazão da fase móvel com grande precisão. Isto acontece comumente quando a amostra é um gás. Para isso, são instalados, na linha de injeção da amostra, reguladores e medidores de fluxo.

A cromatografia gasosa é uma técnica com poder de resolução excelente, tornando possível muitas vezes a análise de dezenas de substâncias de uma mesma amostra. Um dos principais motivos que tornam a cromatografia gasosa de uso bastante acentuado é sua sensibilidade. Essa sensibilidade faz com que haja necessidade de apenas pequenas quantidades de amostra, o que em certos casos é um fator crítico e limita a utilização de outras técnicas. É importante salientar ainda que a cromatografia gasosa é excelente como técnica quantitativa, sendo possível a obtenção de resultados quantitativos em concentrações que variam de picogramas a miligramas.

Atualmente, existem cromatógrafos totalmente informatizados e automatizados. Basta programá-los para que, desde a injeção da amostra até o cálculo do resultado, todo o processo seja automático. Mas cabe ao responsável técnico calibrar o equipamento de



forma correta, caso contrário, os resultados fornecidos pelo equipamento não terão validade.

Se, de um lado, a cromatografia gasosa apresenta todas essas vantagens, por outro lado, apresenta alguns inconvenientes. Esta técnica só pode ser empregada na análise de substâncias voláteis e estáveis termicamente, caso contrário, há necessidade de se formar um derivado com essas características, o que nem sempre é viável. A análise cromatográfica isoladamente é rápida, podendo ser efetuada em minutos. No entanto, na maioria das vezes há necessidade de etapas de preparação da amostra antes que ela possa ser analisada, para que não haja interferências durante a análise e contaminação da coluna cromatográfica. Às vezes, esta etapa de preparação é longa e complexa, aumentando muito o tempo e o custo da análise.

4.2.1. Detectores

As substâncias presentes na amostra passam através da coluna, onde são separadas, e chegam ao sistema de detecção. A função do detector é acusar a presença e medir a quantidade dos componentes no efluente da coluna.

Os detectores são dispositivos que transformam em sinal elétrico conveniente a variação da composição do gás de arraste na saída da coluna cromatográfica.

Os detectores podem ser classificados em integrais ou diferenciais. Os detectores integrais, também chamados de cumulativos, respondem à massa total da substância eluída. Quando o gás de arraste passa pelo detector, gera uma linha de base; uma substância da amostra, ao ser eluída, gera uma subida da linha de base, cuja altura é proporcional à sua concentração; a eluição de uma nova substância gera uma nova subida da linha de base. Os detectores diferenciais ou instantâneos são mais usados em cromatografia gasosa; respondem de maneira proporcional à concentração ou ao fluxo de massa da substância eluída, gerando picos, cuja área ou intensidade do sinal elétrico é proporcional à concentração ou ao fluxo de massa. São vários os tipos de detectores, sendo os mais utilizados:



- ↪ Detectores por condutividade térmica (DCT): têm seu funcionamento baseado no princípio de que a velocidade de perda de calor por um corpo quente depende, sobretudo, dos gases presentes em sua vizinhança.
- ↪ Detecção por ionização de chama (FID): têm seu funcionamento baseado no princípio de que a condutividade elétrica de um gás é diretamente proporcional à quantidade de partículas carregadas, nele presente.
- ↪ Detecção por fotometria de chama pulsante (PFPD): a operação deste tipo de detector é baseada na mistura entre o efluente da coluna com oxigênio e sua posterior queima formando uma chama rodeada por uma camada de hidrogênio.
- ↪ Detector de massas (MS): trata-se de uma versão simplificada e econômica de um espectrômetro de massas, adequado à detecção de picos cromatográficos.

4.2.2. Técnicas utilizadas em Cromatografia Gasosa

A técnica mais utilizada em Cromatografia Gasosa é a eluição. Uma corrente de gás passa continuamente pela coluna e a amostra vaporizada é introduzida rapidamente e chega ao detector, que gera um sinal para o integrador; esse sinal é o **cromatograma**.

Em um cromatograma ideal, os picos apresentam-se separados e simétricos; na prática, pode haver sobreposição parcial devido a uma separação deficiente na coluna, ou à presença de picos com assimetria frontal ou caudas. A assimetria frontal está, frequentemente, relacionada com um excesso de amostra injetada ou com o uso de colunas em uma temperatura abaixo do ideal para uma determinada análise. As caudas aparecem devido às falhas na técnica de injeção da amostra, ou devido à adsorção excessiva na fase estacionária ou no suporte.

Durante a análise, a temperatura da coluna pode permanecer constante (Cromatografia Gasosa isotérmica), ou sofrer uma variação, linear ou não (Cromatografia Gasosa com temperatura programada). A programação de temperatura é significativamente importante em Cromatografia Gasosa, já que melhora a separação e diminui o tempo de



análise. Consiste em começar a análise com uma temperatura baixa, para que solutos de baixo ponto de ebulição possam eluir como picos separados. Durante a análise, a temperatura da coluna é aumentada com o objetivo de se diminuir a retenção de substância de maior ponto de ebulição. Além das vantagens citadas acima, a programação de temperatura faz com que haja uma maior simetria nos picos e uma maior detectabilidade para aqueles picos com tempos de retenção excessivamente longos sob condições isotérmicas. A programação de temperatura é bastante útil quando a amostra é composta de substâncias com uma grande diferença em seus pontos de ebulição.

De acordo com o tipo de fase estacionária usada, a cromatografia gasosa pode ser classificada em Cromatografia Gás-sólido e Cromatografia Gás-líquido.

Na Cromatografia Gás-sólido, a fase estacionária é um sólido com grande área superficial e a separação baseia-se em mecanismos de adsorção das substâncias nesse sólido. Essa cromatografia é usada principalmente na análise de gases permanentes e compostos apolares de baixa massa molecular.

Na Cromatografia Gás-líquido, a fase estacionária é um líquido pouco volátil recobrando um suporte sólido. A separação baseia-se em mecanismos de partição das substâncias entre a fase líquida e a fase gasosa. O uso dessa cromatografia corresponde a cerca de 95% do total de aplicações.

4.2.3. Análise quantitativa por cromatografia

Dependendo do objetivo analítico, podemos identificar um ou mais compostos existentes na amostra, por meio de métodos quantitativos, através de um cromatograma previamente identificado.

Os fatores necessários para uma medição precisa e exata são:

1. Inexistência de adsorção, decomposição térmica ou catalítica de compostos de interesse da amostra;



2. Existência de substâncias de pureza confiável;
3. Certeza de que os picos empregados são de uma substância pura;
4. Conhecimento, por parte do operador, da existência de substâncias da amostra não detectáveis ou não eluídas e possíveis de ser identificadas por outros métodos;
5. Certeza de que a massa analisada produza um sinal dentro do território linear do detector;
6. Técnica de injeção correta;
7. Otimização das condições térmicas de injeção;
8. Operação do cromatógrafo de alta precisão, a fim de reproduzir dados corretos;
9. Amostragem perfeita do sistema analisado;
10. Determinação das áreas de pico com alta precisão e exatidão;
11. Análise criteriosa das fontes de erro.

Para concluir uma análise com precisão e exatidão, é preciso determinar corretamente as áreas dos picos.



4.2.4. Determinação das áreas dos picos

Traça-se uma tangente a cada um dos lados do pico e mede-se a largura do mesmo no ponto de encontro com as linhas básicas, à metade de altura (método de Cremer). Depois, multiplica-se a altura pela largura.

- Determinação da área de picos parcialmente superpostos

Se não houver uma perfeita separação dos componentes, existirá uma dificuldade no cálculo da composição. Se forem necessários resultados altamente precisos, recomenda-se substituir a coluna a fim de se efetuar a separação.

No caso de superposição de picos, temos as seguintes técnicas:

- Picos de altura semelhante: a área é calculada usando o mínimo entre os picos como linha divisória; A largura é calculada na perpendicular da linha básica do mínimo do pico;
- Picos de altura diferente; A largura é calculada na perpendicular da linha básica com o ponto de intersecção das tangentes.
- Picos pouco separados Prolongam-se as tangentes até se formar um triângulo isósceles. Na intersecção das tangentes, traça-se uma perpendicular à linha básica. Daí, mede-se a largura.

A medida da largura do pico a duas alturas é dada pela equação:

$$A = h [L (0,15) + L (0,85)] / 2$$

- Cálculo de áreas de picos sobre caudas

$$A = h \cdot L / 2$$



Os métodos de integração modernos envolvem o uso de computadores com programação dedicada à cromatografia.

A utilização do computador é empregada em praticamente todas as análises cromatográficas devido à sua precisão, exatidão e rapidez.

A técnica usada na determinação da área dos picos depende da resolução dos picos do cromatograma. Se os picos estiverem bem resolvidos e forem empregadas as técnicas corretas, o resultado terá alta precisão e exatidão.

4.2.5. Aparelhagem Empregada em Cromatografia Gasosa

A figura 3, a seguir, apresenta o esquema do cromatógrafo a gás:

1. Fonte do gás de arraste
2. Controlador da vazão e regulador da pressão
3. Sistema de injeção da amostra
4. Coluna cromatográfica
5. Sistema de detecção
6. Registrador
7. Termostato para injetor (a), coluna (b) e detector (c)

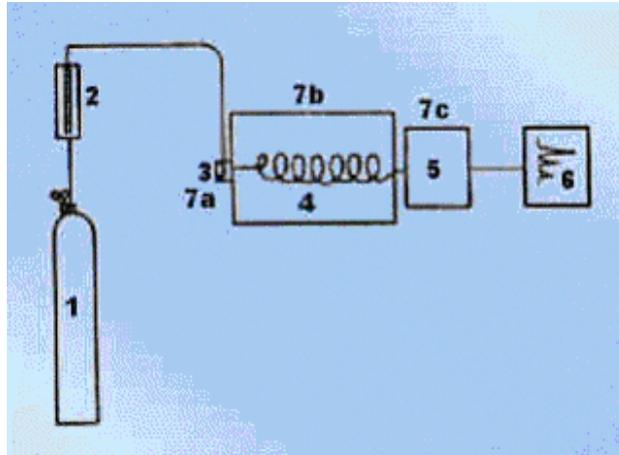


Figura 03. Esquema do Cromatógrafo a gás

5. Atividades Realizadas

5.1. Execução de Procedimentos Operacionais (PO's) e Instruções de Trabalho (IT's)

Os procedimentos operacionais e as instruções de trabalho, abaixo citados, são documentos confidenciais dos laboratórios que visam relatar de forma clara e objetiva os passos e as informações necessárias para a realização de uma atividade possibilitando a execução da mesma por sua equipe técnica.

- ↪ Método de determinação dos constituintes do gás natural via cromatografia em fase gasosa.
- ↪ Método de determinação de compostos de enxofre no GN.
- ↪ Método de análise do teor de umidade no gás natural.



5.2. Levantamento de documentos normativos em relação aos ensaios credenciados

- ↪ ASTM D1945/1996 – Standard Test Method for Analysis of Natural Gas by Gas Chromatography.
- ↪ ASTM D5504/1994 – Standard Test Method for Determination of Sulfur Compounds in Natural Gas and Gaseous Fuels by Gas Chromatography and Chemiluminescence.
- ↪ Standard Method for Examination of Water and Wastewater, 20^a Edição, 1998, Parte 4500, p.4-167.
- ↪ ISO 6975 – Natural gas, Extended Analysis, Gas Chromatography Method.
- ↪ ANP – Portaria N° 104, de 08 de julho de 2001. (ANEXO)

Outras normas utilizadas como referências:

- ↪ PETROBRAS N-2057/Set.1985 – Determinação de Gases Inorgânicos e Hidrocarbonetos, até C6+, em gás natural, por Cromatografia.
- ↪ PETROBRAS N-1979a/Nov.1985 – Amostragem de Gás Natural (Procedimento).

5.3. Controle e troca de cilindros

Foi realizado periodicamente, juntamente com o técnico do laboratório, o acompanhamento diário das pressões dos gases da central de utilidades, com o intuito de monitorar o consumo destes gases para uma eventual troca de cilindro ou solicitação de compra.

As leituras das pressões dos cilindros são realizadas diretamente nos manômetros localizados nos *manifolds* instalados na central e registradas em uma planilha, seguindo a instrução de trabalho IT-LTG-006.

Dentre os gases monitorados, é possível citar: nitrogênio super seco, nitrogênio industrial, oxigênio, ar sintético, hélio, hidrogênio, misturas padrão de calibração rica e pobre.



5.4. Atividades administrativas

As atividades realizadas pelo laboratório ultrapassam os limites técnicos, abrangendo também, atividades administrativas, dentre elas: solicitação de materiais e serviços, verificação de notas fiscais e acompanhamento de compras e serviços.

Tais atividades foram realizadas durante o cotidiano do laboratório, tendo sempre o acompanhamento e a orientação do técnico do laboratório.

5.5. Análise cromatográfica do gás natural (serviço)

Foram realizadas diversas análises diariamente, tendo a participação direta do estagiário, sob a supervisão do técnico responsável do laboratório.

As análises cromatográficas foram realizadas utilizando o método –C3+ com o equipamento devidamente calibrado. Os cálculos das propriedades físicas do gás natural foram efetuados utilizando a planilha de registro de análise do gás natural (RAGN).

5.5.1. Princípios Analíticos

5.5.1.1. Preparo da amostra, de acordo com a instrução de trabalho –IT/LTG 002:

↳ **Ponto de amostragem:** Local onde é feita a coleta do GN. O ponto de amostragem está, geralmente, localizado em tubulações e suas características são detalhadas na Figura 4.

↳ **Cilindro de amostragem:** Cilindro de aço inoxidável (304 ou 316) ou de alumínio, de comprimento igual ou superior a 2,5 vezes o seu diâmetro. O cilindro deve ter a pressão de trabalho compatível com a de amostragem e ser guarnecido por duas válvulas do tipo agulha em aço inoxidável, com rosca macho ou fêmea de 0,32 cm ($\phi 1/8''$) ou 0,64 cm ($\phi 1/4''$) de diâmetro e respectivos tampões (*plugs*) para garantia de vedação.

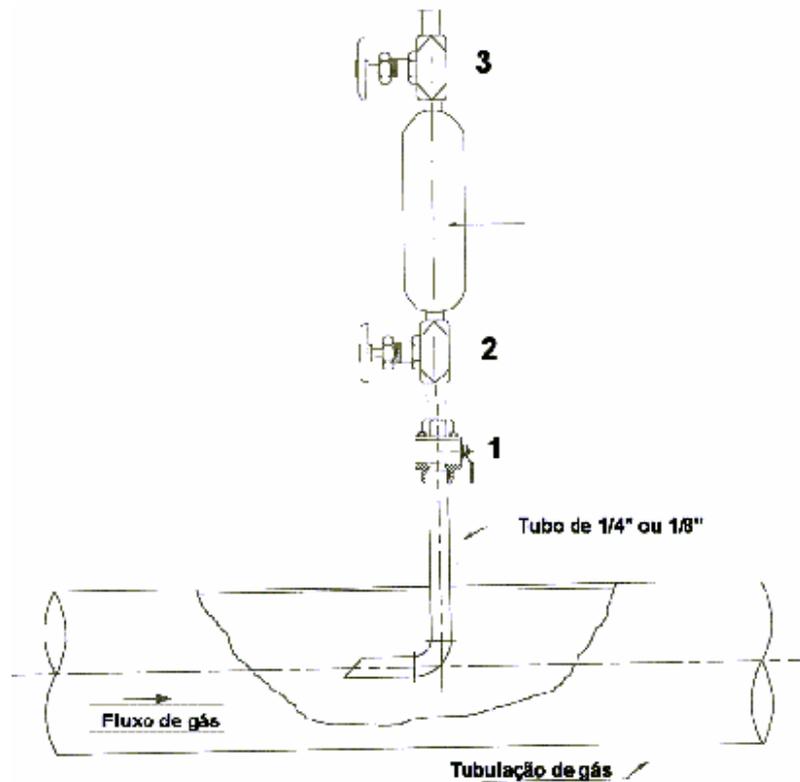


Figura 04 : Detalhe do Ponto de Amostragem e Conjunto Amostrador

5.5.1.2. Desenvolvimento

↪ **Amostragem por purga do próprio gás:** Determinar o número de amostras a serem coletadas e quantificar o número de cilindros amostradores necessário. A coleta da amostra deve ser preferencialmente realizada na parte superior da tubulação situada em pontos elevados, a fim de se evitar amostras contendo contaminação devido ao condensado contido na linha, o que acarretaria a inclusão de resíduos indesejáveis no interior do cilindro amostrador (hidrocarbonetos pesados condensados e umidade).

↪ **Equipamentos:**

- a. Cilindros amostradores
- b. Válvulas e conexões



- c. Chaves reguladoras e chaves de boca
- d. Fita TEFLON
- e. Protetor auricular

5.5.2. Operação do Equipamento – IT/ LTG 009

A importância do método cromatográfico está ligada às propriedades físicas do gás natural (ou da amostra em geral) a partir das concentrações determinadas para cada componente. Dados como poder calorífico, densidade relativa e índice de Wobbe são calculados a partir da análise dos constituintes da mistura gasosa.

↳ **Calibração e verificação:** A calibração do equipamento é feita com um padrão de calibração gasoso certificado, bem como a verificação da calibração (IT-LTG-052).

↳ **Software VARIAN Star 5.3:** É uma *workstation* VARIAN, desenvolvida para realizar a integração das áreas dos picos identificados nos cromatogramas, calculando automaticamente as concentrações dos constituintes da amostra (análise quantitativa e qualitativa).

5.5.2.1. Desenvolvimento

Equipamentos

- Cromatógrafo em fase gasosa CP-3800 VARIAN
- Medidor de fluxo J & W modelo ADM 1000
- Microcomputador METRON com *workstation* Star 5.3 instalada

Verificar as pressões nos manômetros das linhas de alimentação dos seguintes gases:

Pressão do He (gás de arraste dos detectores TCD, FID e PFPD) = 80 psig

Pressão do H₂ (gás de queima dos detectores FID e PFPD) = 40 psig

Pressão do Ar Sintético (gás de queima dos detectores FID e PFPD) = 60 psig

Pressão do N₂ (gás de comando pneumático das válvulas de injeção) = 40 psig.



No caso da análise de constituintes do gás natural por cromatografia em fase gasosa, para o cumprimento do parâmetro de repetitividade definido na norma de referência ASTM D-1945-96, é exigido que o desvio entre dois resultados consecutivos não ultrapasse as tolerâncias definidas pelo item 10.1.1 da ASTM 1945. Serão considerados dois resultados repetitivos para os cálculos de composição média do gás analisado e, conseqüentemente, das propriedades físico-químicas deste gás, contando a partir da terceira corrida. Em caso de não cumprimento das tolerâncias de repetitividade, é necessária a realização de mais uma injeção, sendo os resultados da mesma comparados com os da injeção anterior.

No caso de análise de compostos sulfurosos por cromatografia em fase gasosa, são necessárias pelo menos cinco injeções. O critério de repetitividade adotado para este ensaio é baseado no item 12.1.1 da norma ASTM D 6228-98, que considera uma tolerância de, no mínimo, 5%. Serão considerados dois resultados repetitivos para o cálculo da concentração média de compostos sulfurosos. Em caso de não cumprimento das tolerâncias de repetitividade, é necessária a realização de mais uma injeção, sendo os resultados da mesma comparados com os da injeção anterior.

5.5.3. Tratamento dos dados

↳ **RAGN.xls (Planilha de Registro de Análise de Gás Natural):** Planilha eletrônica *MS EXCEL2000* desenvolvida pelo Laboratório de Caracterização Química – LCQ/CTGÁS, que tem a finalidade de normalizar os resultados das composições dos gases analisados pelo cromatógrafo GC3800 e calcular o poder calorífico superior e o inferior, a densidade absoluta e a relativa e o índice de Wobbe, a partir da normalização desses dados, bem como calcular a repetitividade e a reprodutibilidade das análises para verificação da calibração.

↳ **Poder Calorífico Superior:** Quantidade de energia liberada na forma de calor, na combustão completa de uma quantidade definida de gás com o ar, a pressão constante e



com todos os produtos de combustão retornando à temperatura inicial dos reagentes, estando a água, formada na combustão, no estado líquido.

↳ **Poder Calorífico Inferior:** Quantidade de energia liberada na forma de calor, na combustão completa de uma quantidade definida de gás com o ar, a pressão constante e com todos os produtos de combustão retornando à temperatura inicial dos reagentes, estando a água, formada na combustão, no estado gasoso.

↳ **Densidade Relativa:** Quociente entre a massa do gás contida em um volume arbitrário e a massa de ar seco com composição padronizada pela ISO 6976/95 que deve ocupar o mesmo volume sob condições normais de temperatura e pressão.

↳ **Índice de Wobbe:** Quociente entre o poder calorífico superior e a raiz quadrada da densidade relativa sob as mesmas condições de pressão e temperatura. O índice de Wobbe é uma medida da quantidade de energia disponibilizada em um sistema de combustão através de um orifício injetor. A quantidade de energia disponibilizada é uma função linear do índice de Wobbe.

5.5.3.1. Aquisição e inserção dos dados cromatográficos

A aquisição dos dados pode ser efetuada de duas formas distintas: computacional e manual.

↳ **Aquisição Manual:** É realizada através da digitação dos dados diretamente na planilha de ensaios

↳ **Aquisição Computacional:** É realizada através de uma *Macro* modelada para importar os dados, anteriormente salvos em arquivos com extensão txt (ASCII), para a planilha eletrônica.

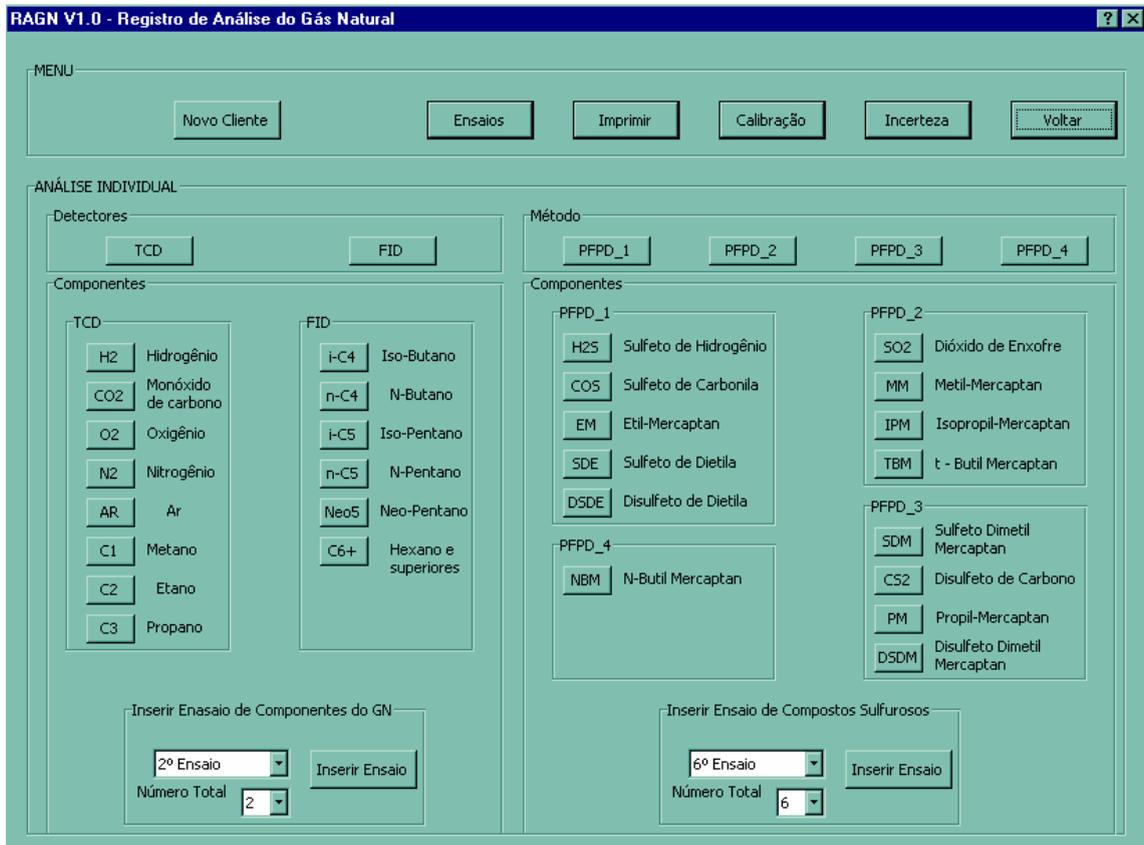


Figura 05: Interface do Formulário de Aquisição

Para cada análise cromatográfica são gerados relatórios, com extensão “txt”, referentes aos resultados de cada detector. No caso da análise para determinação da composição do gás natural, são 2 (dois) os relatórios: FID e TCD. No caso da análise para determinação de compostos sulfurosos presentes no gás natural, podem ser 4 (quatro) os relatórios: PFPD_1, PFPD_2, PFPD_3 e PFPD_4.



6. Dificuldades encontradas

Durante o exercício das atividades, em função da falta de informação teórica e prática durante o curso de graduação, bem como na experiência profissional, foram encontradas dificuldades relacionadas a alguns aspectos, entre eles:

- ↪ Nomenclaturas das conexões e ferramentas;
- ↪ Noções de quantificação de pressão;
- ↪ Noções de segurança do trabalho na área de Petróleo e Gás Natural;
- ↪ Interação com equipamentos analíticos;
- ↪ Falta de contato com profissionais do setor petroquímico.



7. Conclusões

A execução dos Procedimentos Operacionais (PO's) e das Instruções de trabalho (IT's) proporcionou a obtenção de informações mais detalhadas sobre a utilização dos equipamentos, manuseio de conexões e a seqüência das atividades cotidianas do laboratório, bem como o contato com normas ligadas a qualidade.

O acompanhamento das pressões dos gases da central de utilidades foi de fundamental importância, pois proporcionou a noção de consumo de gases e, conseqüentemente, os custos operacionais referentes às análises cromatográficas.

Mesmo sendo de cunho administrativo, algumas atividades externas ao laboratório enriqueceram o estágio, tanto do ponto de vista técnico – uma vez que é necessário conhecer as especificações do projeto e/ou produtos - quanto do ponto de vista do relacionamento pessoal – uma vez que este processo engloba diversos setores do CTGÁS.

As diversas amostragens em alta e baixa pressões, realizadas durante o estágio, supriram a deficiência encontrada em relação à quantificação de pressão, ratificando a necessidade de cuidados com a segurança e a ampliação de conhecimentos na área de gás natural.

Enfim, o estágio supervisionado no Centro de Tecnologia do Gás foi de fundamental importância para qualificação profissional na área de petróleo e gás natural, visto que possibilitou a aplicação de alguns conhecimentos acadêmicos na resolução de problemas cotidianos.



8. Referências Bibliográficas

ANP – Portaria N° 104, de 08 de julho de 2001.

ASTM D1945/96 – "Standard test method for analysis of natural gas by gas chromatography".

ASTM D3588 – "Standard Practice for calculating heat value, compressibility factor, and relative density (specific gravity) of gaseous fuels".

ANP – Portaria N° 104, de 08 de julho de 2001.

Collins, Carol H., Bonato, Pierina S., Braga, Gilberto Leite, **Introdução a Métodos Cromatográficos**, 4ª ed, Campinas, SP, Editora da Unicamp, 279p

Ciola, Remolo, **Fundamentos da Cromatografia a Gás**, Editora Edgard Blücher, 1985

ISO 6976: 1995(E)– "Natural gas – Calculation of calorific values, density, relative density and Wobbe index from composition".

Voguel, Arthur I., **Química Analítica Quantitativa**, 5ª ed, Rio de Janeiro, RJ, Editora Guanabara Koogan S.A., 1992, 712p

9. Referências Eletrônicas

www.ctgas.com.br

www.gasenergia.com.br

www.anp.gov.br

www.petrobras.com.br



10.ANEXOS

Este relatório contém 03 anexos:

Anexo I – Portaria ANP-104/02

Anexo II – Relatório Final de Análise Cromatográfica em fase gasosa.

Anexo III – Fotos dos equipamentos.



Relatório de Estágio Supervisionado
Laboratório de Caracterização Química

