

# *Monografia de Graduação*

**Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Álcool + Éster Encontrados no Processamento do Biodiesel**

**Yuri Corsino do Nascimento**

**Natal, fevereiro de 2005**

**Yuri Corsino do Nascimento** - Determinação de Dados de Equilíbrio Líquido-Vapor para Sistemas Álcool + Éster encontrados no processamento do Biodiesel. 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<sup>a</sup>. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Co-orientador: Dr. Humberto Neves Maia

---

RESUMO: Este trabalho visa à obtenção de dados de equilíbrio Líquido-Vapor para sistemas Álcool + Éster encontrados no processamento do Biodiesel a altas faixas de temperatura e pressão. Esse conjunto de dados permite conhecer as propriedades das fases envolvidas o qual é fundamental para análise e caracterização dos óleos pesados, requeridos para o processamento dos mesmos na indústria do petróleo. Os métodos experimentais aplicados neste trabalho são o dinâmico, sintético, analítico e por último estático, a ser desenvolvido durante o projeto, para a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor (gás).

---

**Palavras Chaves:**

- Equilíbrio de fases; Acetato de Etila e Etanol.

**BANCA EXAMINADORA:**

Presidente: Prof<sup>a</sup>. Dr. Osvaldo Chiavone Filho

Membros:

Dr. Pesquisador Humberto Neves Maia

## **ABSTRACT**

This work aims at the determination of vapor(gas)-liquid equilibrium data for Systems Alcohol + Ester found in the processing of the Biodiesel in wide ranges of temperature and pressure. These properties provide knowledge for the analysis and characterization of the involved phases, required for the process of these fractions in the petroleum industry. The experimental methods applied in this work are dynamic, synthetic, analytical and static (to be developed during this project), mainly for the determination of vapor (gas)-liquid equilibria.

*"Uma mente que se abre para uma nova idéia nunca volta a seu tamanho anterior".*

*Einstein*

Esta monografia é dedicada:

*Aos meus Pais*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus por tudo que aconteceu ao longo deste trabalho.

Aos meus pais Wilton Corsino do Nascimento e Teresa Lins Bahia, a Patrícia Cristine e aos meus irmãos que estiveram sempre ao meu lado em todos os momentos da minha vida.

Maria Elisa de Medeiros Bahia (em *Memória*).

Dr. Pesquisador Humberto Neves Maia pela paciência, compreensão, dedicação, sabedoria e ao Prof<sup>º</sup>. Dr. Osvaldo Chiavone Filho pela competência com que me orientaram ao longo deste trabalho.

Aos amigos de graduação, em especial a aqueles que me ajudaram a atravessar as dificuldades encontradas durante o curso.

Agradecemos a ANP( Agencia Nacional do Petróleo) pelo apoio financeiro e ao Nupeg (Núcleo de Pesquisa de Petróleo e Gás Natural) pela estrutura física e suporte a este trabalho.

## **Índice**

### *Agradecimentos*

<b>1 – Introdução</b>	09
<b>2 – Objetivos</b>	11
<b>3 – Relevância do trabalho</b>	13
<b>4 – Aspectos Teóricos</b>	15
<b>4.1 – Equilíbrio</b>	16
<b>4.1.1 – Equilíbrio de Fases</b>	16
<b>4.2 – Equilíbrio Líquido-Vapor</b>	17
<b>5 – Estado da Arte</b>	18
<b>5.1 – Dados de Equilíbrio de Fases</b>	19
<b>5.2– Métodos Experimentais para Determinar dados de Equilíbrio Líquido-vapor</b>	19
<b>5.2.1 – Métodos Analíticos</b>	19
<b>5.2.1.1 – Método Isotérmico</b>	20
<b>5.2.1.2 – Método Isotérmico - Isobárico</b>	21
<b>5.2.1.2.1 – Método Fluxo Contínuo</b>	21
<b>5.2.1.2.2 – Método Semi - Fluxo</b>	22
<b>5.2.1.3 – Método Isobárico</b>	22
<b>5.2.2 – Método Sintético</b>	23
<b>5.2.2.1 – Método Sintético Visual</b>	24
<b>5.2.2.2 – Método Sintético Não - Visual</b>	24
<b>5.3 – Estimação dos parâmetros termodinâmicos</b>	24
<b>6 – Método Experimental</b>	26
<b>6.1. Equipamento e Procedimentos</b>	27
<b>7 – Resultados e Discussões</b>	30
<b>7.1 – Pressão de Vapor das Substâncias Puras</b>	30
<b>7.2 – Determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor</b>	32
<b>7.3 – Consistência Termodinâmica dos Dados</b>	34
<b>8 - Conclusões</b>	37
<b>Bibliografia</b>	38
<b>Anexos</b>	

## Lista de Figuras

- Figura 1. Método Isotérmico para determinação de dados de ELV.
- Figura 2. Método Isotérmico-Isobárico do Tipo Fluxo contínuo para determinação de dados de ELV.
- Figura 3. Método Isobárico com refluxo para determinação de dados ELV.
- Figura 4. Método do Tipo sintético para determinação de dados de ELV.
- Figura 5: Ebulliômetro “Fischer”, modelo 602.
- Figura 6: Pressão de vapor do acetato de etila.
- Figura 7: Pressão de vapor do etanol.
- Figura 8: Diagrama T-x,y e  $\gamma$ -x para o sistema acetato de etila(1) + etanol(2) a 70 kPa.
- Figura 9: Diagrama x,y para o sistema acetato de etila (1) + etanol (2) a 70 kPa.

## Lista de Tabelas

- Tabela 1. Fornecedor, pureza, densidade  $\rho_i$  para os componentes estudados.
- Tabela 2. Pressão de vapor  $P^S$  do acetato de acetato de etila (1) e etanol (2) em função da temperatura T.
- Tabela 3. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetato de etila(1) + etanol(2); fração molar de líquido  $x_i$ , temperatura T, fração molar de vapor  $y_i$ , e pressão P.
- Tabela 4. Parâmetros estimados da equação de Antoine em  $\log_{10}$ ; T em Kelvin e P em kPa.
- Tabela 5. Teste dos desvios e parâmetros de interação UNIQUAC estimados<sup>a</sup> para o acetato de etila(1) + etanol(2).



---

---

# Capítulo I

## INTRODUÇÃO

---

---

## 1. Introdução

Fluidos de petróleo são misturas complexas de vários hidrocarbonetos onde há uma predominância de hidrocarbonetos acíclicos, alicíclicos e aromáticos [Freitas e Costa, 1969] e uma certa quantidade de impurezas, sendo as mais comuns CO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S e He. Óleos pesados apresentam maior dificuldade de análise e caracterização em função da presença de componentes com grandes cadeias carbônicas, com um número vasto possível de isômeros com propriedades cromatográficas bem parecidas, além de alta viscosidade demandando, por exemplo, uso de temperaturas maiores ou uso de pressões reduzidas (vácuo) para as curvas de destilação - True Boiling Point (TBP).

As análises e caracterizações realizadas na indústria do petróleo consistem em dados de pressão, volume e temperatura em células PVT (pressão, volume e temperatura), determinando as razões de solubilidade e de volume óleo/gás bem como curvas de destilação TBP, medidas de densidade, viscosidade e teores de água, sais e outros constituintes. Após essas análises, métodos computacionais baseados em modelos termodinâmicos para misturas são aplicados para a caracterização do óleo na composição e identificação de componentes, ou pseudo-componentes.

A determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor(ELV) confiáveis permitem a elaboração de diagramas de fases dos sistemas com frações pesadas de petróleo, os quais serão diretamente usados para o desenvolvimento de novos métodos de correlação e predição, bem como para testar as teorias de misturas e as aplicações em simuladores.

A construção desses diagramas exige um trabalho experimental considerável, mas o conhecimento dos mesmos é fundamental para se identificar o número e a natureza das fases que se apresentam, fixar suas respectivas superfícies de transição, determinando as condições ótimas ou de referência num processo de separação.

---

---

## Capítulo II

### OBJETIVOS

---

---

## **2. Objetivos**

O objetivo deste trabalho é a determinação de dados de equilíbrio líquido-vapor/gás(ELV/G) (pressão, temperatura e composição das fases líquida e vapor); em amplas faixas de temperatura e pressão, com vistas à requerida análise e caracterização de frações pesadas de petróleo para o processamento bem como a caracterização e análise de óleos pesados, isto é, sistemas com componentes de alto peso molecular, usando dados de equilíbrio de fases.

---

---

## Capítulo III

### RELEVÂNCIA DO TRABALHO

---

---

### **3. Relevância do trabalho**

O estudo e o conhecimento de dados de ELV/G provê aplicações nos inúmeros processos, tais como os de separação, absorção, extração e destilação, bem como permite a previsão da formação de fases indesejáveis como precipitados de parafina, asfaltenos e hidratos nas correntes dos sistemas petroquímicos.

Devido o alto custo das células PVT (pressão, volume e temperatura) e a falta de dados de equilíbrio líquido-vapor (gás) para sistemas contendo frações pesadas de petróleo por métodos experimentais.

---

---

# Capítulo IV

## ASPECTOS TEÓRICOS

---

---

## 4. Aspectos teóricos

### 4.1 Equilíbrio

Equilíbrio é uma condição estática no qual não ocorre mudanças nas propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Isto implica um equilíbrio de todos os potenciais que podem causar mudança. Na prática, a suposição de equilíbrio está justificada quando conduz a resultados de precisão satisfatória.

#### 4.1.1. Equilíbrio de fases

A determinação de dados de pressão de vapor está envolvida com o equilíbrio do líquido e seu vapor.

O estado estável de um sistema fechado é estabelecido pela minimização de  $G$  a  $T$  e  $P$  constantes. Se o sistema contém duas fases “ $\alpha$ ” e “ $\beta$ ” podemos obter um critério alternativo de equilíbrio usando a seguinte equação:

$$dG = \sum_i \mu_i dn_i = dG^\alpha + dG^\beta = \sum_i \mu_i^\alpha dn_i^\alpha + \sum_i \mu_i^\beta dn_i^\beta \quad (1)$$

onde,  $\mu_i^\alpha$  é o potencial químico do componente “ $i$ ” na fase “ $\alpha$ ” e  $\mu_i^\beta$  é o potencial químico do componente “ $i$ ” na fase “ $\beta$ ”.

Para o número de moles tem-se:

$$dn_i = dn_i^\alpha + dn_i^\beta \quad (2)$$

No equilíbrio,  $G$  é mínimo, logo:

$$dG = 0 \quad (3)$$

Se o sistema é fechado, tem-se:

$$dn_i = 0 \text{ e assim } dn_i^\beta = -dn_i^\alpha \quad (4)$$

Substituindo as equações (3) e (4) na equação (1):

$$0 = \sum_i (\mu_i^\alpha - \mu_i^\beta) dn_i^\alpha \quad (5)$$

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (i=1, \dots, N) \quad (6)$$

como  $dn_i^\alpha \neq 0$ , obtém-se o critério de equilíbrio, equação (6), onde  $N$  é o número de componentes da mistura. Este critério é utilizado, como ponto de partida da modelagem de diversos tipos de equilíbrio de fases, como líquido-vapor e sólido-líquido.



#### 4.2. Equilíbrio Líquido-vapor

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

---

---

# Capítulo V

## ESTADO DA ARTE

---

---

## 5. Estado da Arte

### 5.1 Dados de equilíbrio de fases

Os dados de equilíbrio de fases a alta pressão são utilizados, por exemplo, na simulação de reservatórios de petróleo, no aumento da recuperação de óleo, transporte e armazenamento de gás natural, no estudo de processos geológicos e no refino. Informações experimentais sobre dados de equilíbrio são de grande importância, até mesmo quando modelos termodinâmicos são usados para calcular o comportamento de fases de uma mistura [Christov e Dohrn, 2002].

A obtenção destes dados pode ser feita em equipamentos denominados células de equilíbrio e ebuliômetros, e as aplicações práticas destes resultados experimentais podem ser feitas de três maneiras [Yan *et al.*, 1991]:

- Uso direto para a modelagem matemática e cálculos de projeto de processos de recuperação;
- Uso para montar modelos teóricos para prever e calcular propriedades de interesse;
- Os dados podem ser usados para desenvolver e/ ou melhorar métodos de recuperação, e assim, alcançar uma maior eficiência na produção de petróleo.

### 5.2 Métodos experimentais para obtenção de dados de ELV a altas temperaturas e pressões

Métodos experimentais para a investigação de equilíbrio de fase a alta pressão podem ser divididos em duas classes principais dependendo como a composição é determinada: métodos analíticos (ou método direto) e métodos sintéticos (ou métodos indiretos) [Christov e Dohrn, 2002].

#### 5.2.1 Métodos Analíticos

Métodos analíticos envolvem a determinação das composições de ambas as fases. Isto pode ser feito levando amostras de cada fase e analisando-as fora da cela de equilíbrio a pressão normal ou usando métodos físico-químicos de análise dentro da cela de equilíbrio sob pressão.

Dependendo da obtenção das condições de equilíbrio, os métodos analíticos podem ser classificados como métodos isotérmicos, métodos isotérmicos isobáricos e métodos isobáricos.

A pressão é controlada, e nas condições de regime permanente a temperatura é lida. As composições das fases líquida e vapor são amostradas e analisadas, geralmente por cromatografia, densimetria (Chiavonne-Filho et al., 1993) ou refratometria (Person e Freudenslund, 1991).

#### 5.2.1.1. Métodos isotérmicos

Cada substância é colocada numa cela de volume constante ou variável, e em seguida temperatura e pressão são ajustadas para provocar uma separação de fase [Nagahama, 1996].

O controle da temperatura nada mais é do que a própria técnica de operação para obter o equilíbrio, pois uma vez estabilizada a temperatura do sistema (fechado) a pressão conseqüentemente se estabiliza e o equilíbrio fica então caracterizado naquelas condições [Chiavone-Filho, 1988]. Para chegar ao estado de equilíbrio são usados agitadores magnéticos ou equipamento oscilante.

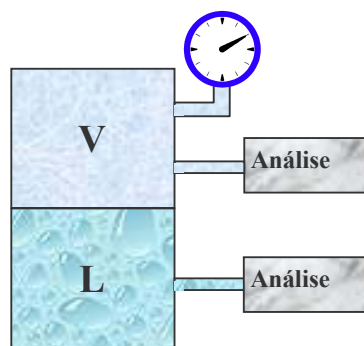


Figura 1 – Método Isotérmico para determinação de dados de ELV

Como a célula é um sistema fechado, a presença de gases dissolvidos (mesmo em pequena quantidade) pode causar erros nas medições de pressões. Assim, a degasificação completa dos componentes introduzidos na célula torna-se um requisito fundamental para a obtenção de resultados confiáveis. Isto implica também que um procedimento correto para remover gases de líquidos voláteis deve estar disponível e que a manipulações de líquidos degasificados requerem muito cuidado [Christov e Dohrn, 2002].

Para experimentos realizados com o método estático para o ELV apresenta algumas limitações [Nagahama, 1996]:

- A retirada de uma amostra da célula (amostragem) pode causar uma mudança do estado de equilíbrio: pressão, temperatura e composição.
- Devido à vaporização parcial ou condensação durante ebulição intensa, o resultado analisado pode não ser o mesmo daquele obtido na célula de equilíbrio.

Métodos isotérmicos precisam de equipamento de laboratório relativamente simples e barato, e se realizados cuidadosamente, eles podem produzir resultados muito confiáveis.

#### 5.2.1.2. Métodos Isotérmicos-Isobáricos

Nos métodos isotérmicos-isobáricos, freqüentemente chamados de métodos dinâmicos, uma ou mais corrente de fluidos são bombeadas continuamente numa cela de equilíbrio termostatizada. A pressão é mantida constante durante o experimento controlando-se o fluxo de alimentação, normalmente da fase vapor.

##### 5.2.1.2.1. Método de fluxo contínuo

Na figura 2 está mostrado um esquema do método de fluxo. Num projeto típico de um método de fluxo contínuo, bombas dosadoras de alta pressão alimentam os componentes pré-aquecidos em um misturador (freqüentemente um misturador estático) onde a temperatura desejada é atingida. Amostras de ambas fases são continuamente retiradas, depressurizadas, acumuladas e analisadas, normalmente depois do experimento e a pressão é ajustada controlando-se a vazão de saída da fase de cima. Métodos de fluxo contínuo têm a vantagem que a amostragem não perturba o equilíbrio.

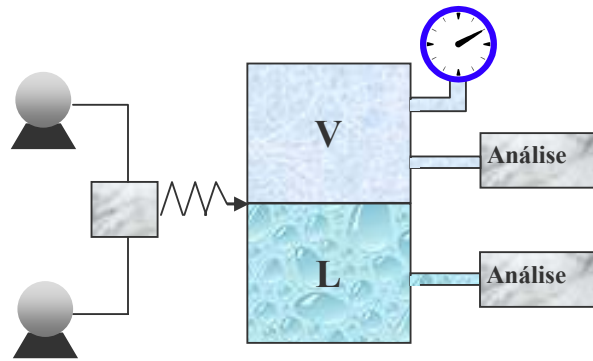


Figura 2 – Método Isotérmico-Isobárico do Tipo Fluxo contínuo para determinação de dados de ELV.

#### 5.2.1.2.2. Método de semi fluxo

Nos métodos de semi-fluxo, só uma fase é escoada enquanto a outra fase fica na cela de equilíbrio. Às vezes, os métodos de semi-fluxo são chamados métodos de fluxo de passagem única, métodos de saturação de gás ou métodos de circulação de gás puro. Para a medida de VLE, uma corrente de gás de um cilindro de alta pressão é passada por uma célula que contém o líquido. Após equilíbrio, o efluente da fase de vapor fica reduzido em pressão e direcionado para o trap onde o líquido condensado é coletado. A quantidade do gás saindo do “trap” pode ser determinada volumetricamente com um medidor de teste de umidade. Amostras da fase líquida são retiradas através de tubos, depressurizadas, e analisadas.

#### 5.2.1.3. Métodos isobáricos

Um modo rápido e simples para medir dados de P-T-x é o uso de um ebulliômetro que é um refeedor de refluxo de um estágio equipado com uma bomba de elevação de vapor que joga quantidade de vapor e líquido em equilíbrio sobre um termômetro de poço (vide figura 3). O princípio do dispositivo de circulação é carregar o equipamento com uma mistura líquida e levar esta à ebulição por destilação a pressão constante. Até a obtenção do regime permanente as composições do líquido em ponto de bolha e do vapor condensado variam com o tempo [Chiavone-Filho, 1988].

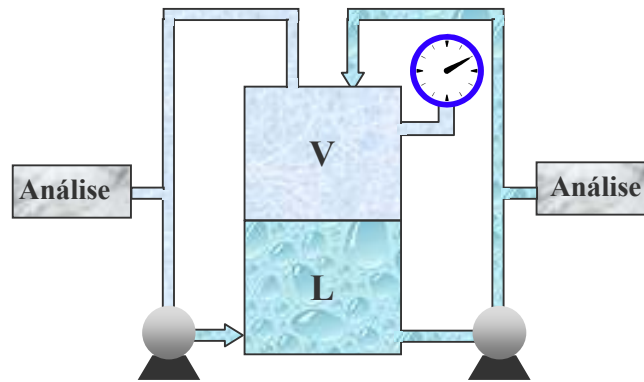


Figura 3 – Método Isobárico com refluxo para determinação de dados ELV.

As desvantagens de uma recirculação são a necessidade de uma bomba que trabalhe de maneira adequada com uma pequena queda de pressão e a necessidade de um campo de temperatura uniforme para evitar a condensação parcial ou vaporização na linha de recirculação. Logo, estes métodos com recirculação não são adequados na região próxima do ponto crítico onde pequenas mudanças na temperatura e pressão tem uma influência forte no comportamento das fases. Porém, este método atinge rapidamente o equilíbrio.

### 5.2.2 Métodos Sintéticos

A idéia de métodos sintéticos é preparar uma mistura de composição conhecida e então observar o comportamento de fase em uma cela de equilíbrio. Nesse caso, nenhuma amostragem é necessária. Depois de quantidades conhecidas dos componentes terem sido colocados em uma cela de equilíbrio, valores de temperatura e pressão são ajustados de forma que a mistura fique homogênea. Então a temperatura ou pressão é variada até a observação da formação de uma nova fase. Cada experiência rende um ponto  $P-T-x$  do envelope de fase.

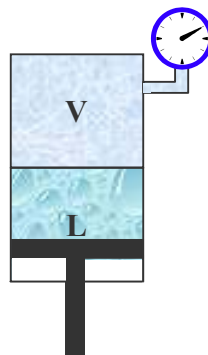


Figura 4 – Método do Tipo sintético para determinação de dados de ELV.

Os métodos sintéticos podem ser usados onde métodos analíticos falham, isto é, quando a separação de fase é difícil devido a densidades semelhantes das fases coexistentes, por exemplo, próximo a pontos críticos. Frequentemente, o procedimento experimental é fácil e rápido.

#### 5.2.2.1 - Métodos sintéticos visuais

O aparecimento de uma nova fase é normalmente descoberto pela observação visual da turbidez ou menisco resultante em uma cela de visão. O método sintético visual não só pode ser usado para a determinação de VLE simples, como também para estudar complicados comportamentos de fase, por exemplo equilíbrio multifásicos, medidas da solubilidade de gases em soluções de eletrólito, o equilíbrio sólido sólido e sólido fluido, curvas críticas de misturas, formação de gás hidratado, equilíbrio trifásico em sistemas polímero/solvente ou equilíbrio quaternário. A mistura pode ser alcançada através de movimentos sincronizados dos pistões.

#### 5.2.2.2. métodos sintéticos não-visuais

Como uma alternativa para observação visual, podem ser monitoradas outras propriedades físicas para descobrir transições de fase. Se o volume total de uma cela de volume variável pode ser medido com precisão, o aparecimento de uma nova fase pode ser obtido da mudança abrupta no gráfico pressão–volume de forma mais acurada do que através de observação visual.

### 5.3 Estimação dos parâmetros termodinâmicos

A estimação de parâmetros termodinâmicos para hidrocarbonetos pesados não é uma tarefa fácil. A composição química e as propriedades físicas e químicas destes materiais, que particularmente apresentam alta viscosidade, apresentam comportamento complexo e variam consideravelmente de um reservatório para outro [Yan et al., 1991].

Assim, o uso de equações e de métodos de contribuição de grupos é necessário. Avaullee et al. [1997a] utilizaram o um método de contribuição de grupos para estimar propriedades críticas e fator acêntrico de parafinas, naftênicos e aromáticos com ênfase na



extrapolação para hidrocarbonetos pesados. Para aplicações na área petrolífera, compostos sulfurados também foram estudados.

Avaullee et al. [1997b] fizeram uma avaliação de uma nova aproximação à caracterização termodinâmica na modelagem de frações pesadas de petróleo que pode ser usada na predição de propriedades PVT de gases condensados e óleos crus com a possibilidade de aplicação em equações de estado cúbicas, normalmente disponíveis em simuladores comerciais.

---

---

# Capítulo VI

## MÉTODO EXPERIMENTAL

---

---

## 6. Método Experimental

### 6.1. Equipamento e Procedimentos

As medidas de equilíbrio líquido-vapor foram realizadas em um sistema Fischer, composto de (um ebuliômetro Fischer modelo 602, controlador digital Fischer System 101, bomba de vácuo Edwards E2M1, controlador de pressão modelo Edwards 600 Barocel e Banho termostático TE-184), que possibilita a circulação e coleta das fases líquidas e vapor para análise. Este dispositivo é adequado para sistemas não eletrólitos e permite o estudo de substâncias com alto ponto de ebulição. Os dados de equilíbrio são obtidos em termos de pressão, temperatura e composições das fases líquida e vapor ( $P, T, x, y$ ).

As temperaturas de equilíbrio foram medidas através termômetro PT-100 com resolução de 0,1 °C (Fischer, 1997). A calibração do sensor de pressão foi feita com barômetro de mercúrio no local (Hála et al., 1967). O ebuliômetro “Fischer” apresentado na Figura 1, tem como princípio básico a recirculação das fases líquida e vapor em contato, até que se atinja o estado de regime permanente, bastante próximo do equilíbrio. A mistura líquida é colocada no frasco de mistura (1). Ela é aquecida até entrar em ebulição na câmara (2). O vapor desprendido, juntamente com gotículas que são carregadas da fase líquida, sobem através do tubo (3), denominado de bomba “Cottrell”. Durante o percurso pelo tubo, se dá o íntimo contato entre o vapor e as gotículas de líquido, promovendo as trocas de energia e massa, necessárias para a caracterização do estado de equilíbrio. A mistura ao chegar ao final da “bomba Cottrell”, entra em contato com um termopar (4) que registra a temperatura de equilíbrio naquele momento. O vapor continua a subir e, posteriormente, atravessa o condensador (5) e retorna ao frasco da mistura. As gotículas de líquido retornam ao frasco de mistura (1).

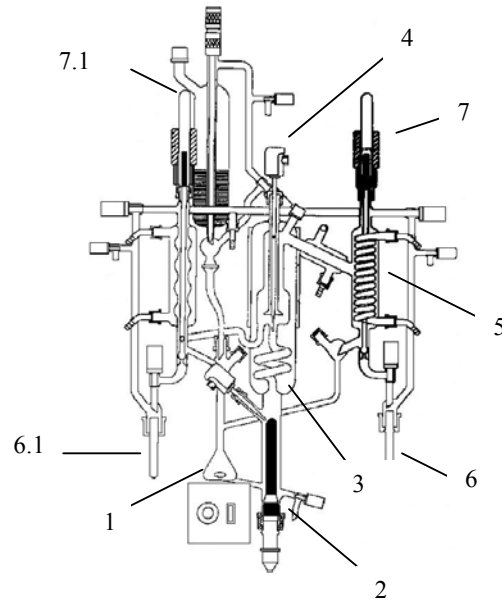


Figura 5 - Ebuliômetro “Fischer”, modelo 602

Após algum tempo, quando ambas as fases estiverem recirculando continuamente e não houver mais variação sensível na temperatura de equilíbrio, são retiradas amostras das fases líquida (6.1) e vapor (6) simultaneamente, através do acionamento das válvulas (7.1) e (7), respectivamente. Estas amostras serão analisadas através de um cromatógrafo, densímetro ou refratômetro, de acordo com o mistura, para que sejam determinadas suas composições. Desta maneira são obtidas todas as propriedades necessárias para a caracterização do sistema: a pressão, a temperatura de equilíbrio e as composições das fases líquida e vapor.

---

---

# Capítulo VII

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

---

---

## 7. Resultados e Discussões

### 7.1. Pressão de Vapor das Substâncias Puras

Os reagentes com grau de pureza P.A. foram utilizados na preparação das misturas binárias, conforme apresentado na Tabela 1, que compara as densidades dos compostos com os valores da literatura para confirmação.

Tabela 1. Fornecedor, pureza, densidade  $\rho_i$  para os componentes estudados.

Substância	Fornecedor	Pureza (%)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )* (298,15K)	$\rho$ (g.cm <sup>-3</sup> )** (298,15K)
Acetato de Etíla	Quimex	≥ 99%	0,8937	0,8934
Etanol	Nuclear	≥ 99%	0,7859	0,7858

\*Literatura (Daubert e Danner, 1995); \*\*Experimental

As pressões de vapor  $P^S$  em função da temperatura T para as substâncias puras acetato de etíla e etanol, foram determinadas experimentalmente com a célula de equilíbrio Fischer, as quais estão apresentadas na Tabela 2, e graficamente nas Figuras 2 e 3, respectivamente.

Tabela 2. Pressão de vapor  $P^S$  do acetato de acetato de etíla (1) e etanol (2) em função da temperatura T.

Acetato de etíla		Etanol	
T (K)	$P^S$ (kPa)	T (K)	$P^S$ (kPa)
308,54	20,00	316,21	20,00
317,51	30,00	324,12	30,00
324,32	40,00	330,02	40,00
329,92	50,00	334,83	50,00
334,73	60,00	338,94	60,00
338,94	70,00	342,49	70,00
342,64	80,00	345,65	80,00
346,05	90,00	348,45	90,00
349,15	100,00	351,10	100,00
349,50	101,74	351,45	101,74

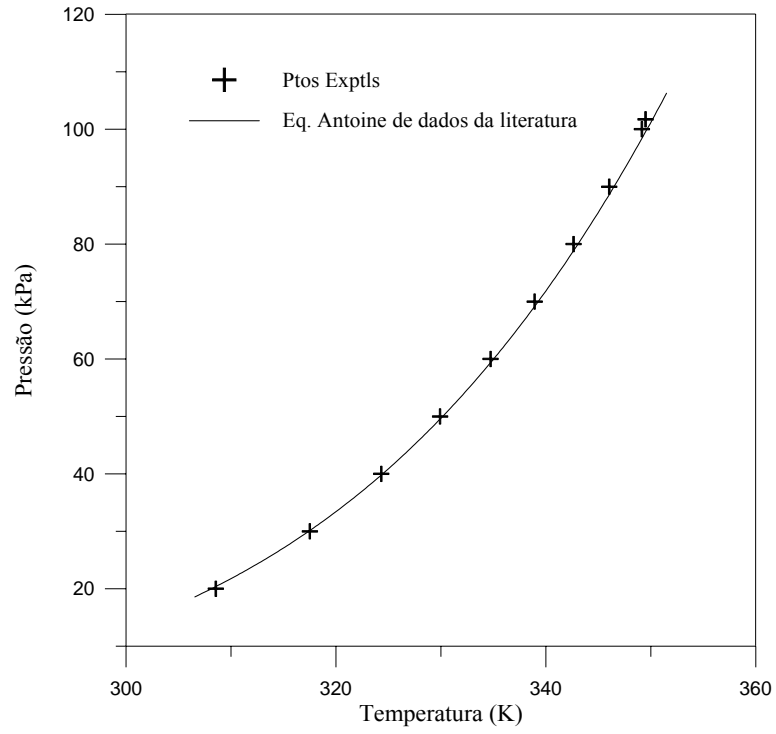


Figura 6 - Pressão de vapor do acetato de etila.

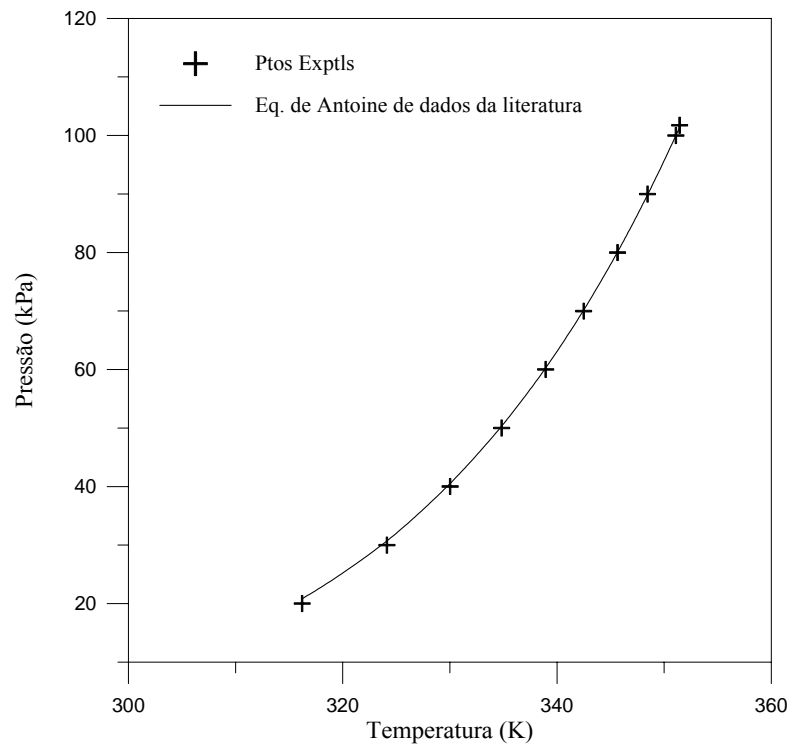


Figura 7 - Pressão de vapor do etanol.

## 7.2. Determinação de dados de Equilíbrio Líquido-Vapor

As medidas do equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetato de etila(1) + etanol(1) foram realizadas a pressão constante de 70 kPa, cujos dados estão presentes na Tabela 3 e Figuras 4 e 5. Para cada ponto experimental, uma vez atingido a temperatura de equilíbrio, esperou-se cerca de 30 minutos antes de proceder a leitura da pressão, temperatura e coleta das fases líquidas e vapor condensado em equilíbrio. No ebulliômetro de Fischer, estas amostras foram coletadas através de acionamentos simultâneos de válvulas solenóide, correspondentes aos coletores das fases líquida e vapor. Essas amostras eram acondicionadas em frascos adequados e submetidos a refrigeração. Com isto evitavam-se perdas de seus constituintes, que posteriormente eram analisados por cromatografia gasosa para a determinação das composições das fases líquidas e vapor, apresentadas na tabela 3.

Tabela 3. Equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetato de etila(1) + etanol(2); fração molar de líquido  $x_i$ , temperatura  $T$ , fração molar de vapor  $y_i$ , e pressão  $P$ .

$x_i$	$T(K)$	$y_i$	$P(kPa)$	$x_i$	$T(K)$	$y_i$	$P(kPa)$
1,0000	338,94	1,0000	70,00	0,3251	335,73	0,4199	70,00
0,9325	337,54	0,8808	70,00	0,2440	336,43	0,3590	70,00
0,8750	336,53	0,8070	70,00	0,2353	336,53	0,3526	70,00
0,8641	336,43	0,7933	70,00	0,2147	336,73	0,3333	70,00
0,7902	335,73	0,7205	70,00	0,1487	337,74	0,2653	70,00
0,6835	335,03	0,6420	70,00	0,1053	338,74	0,2142	70,00
0,5896	334,93	0,5686	70,00	0,0506	340,44	0,1227	70,00
0,5732	334,93	0,5610	70,00	0,0327	341,14	0,0850	70,00
0,5189	334,93	0,5441	70,00	0,0314	341,24	0,0814	70,00
0,4745	335,03	0,5180	70,00	0,0000	342,54	0,0000	70,00
0,3493	335,53	0,4376	70,00	-	-	-	-



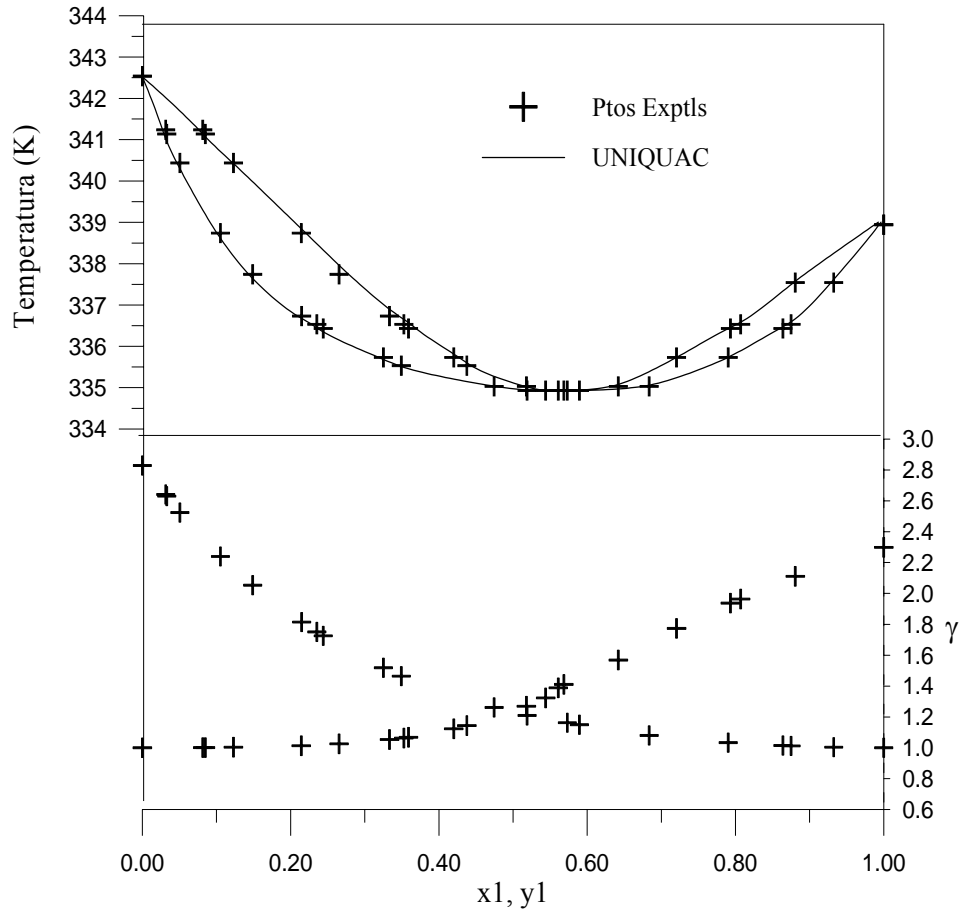


Figura 8 - Diagrama T-x,y e  $\gamma$ -x para o sistema acetato de etila(1) + etanol(2) a 70 kPa.

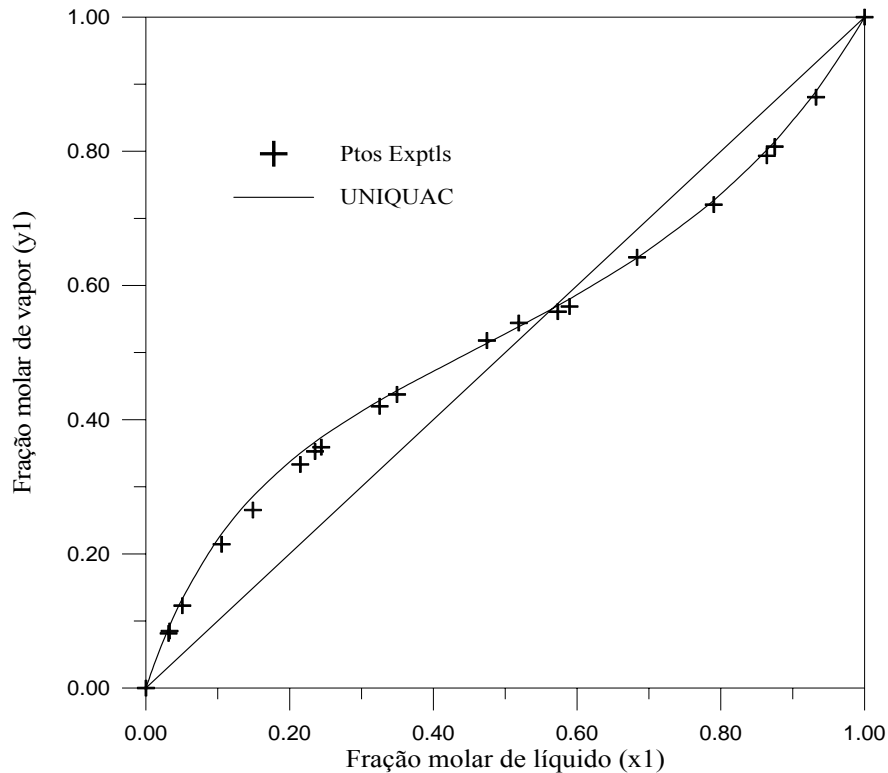


Figura 9 - Diagrama x,y para o sistema acetato de etila (1) + etanol (2) a 70 kPa.

### 7.3. Consistência Termodinâmica dos Dados

Para o tratamento termodinâmico dos dados de ELV, necessitou-se das pressões de vapor dos componentes puros, Tabela 2, que atendessem a faixa de temperatura usada para cada uma das misturas, onde se observa a ótima qualidade do ajuste e conseqüentemente coerência entre os dados experimentais das diversas fontes.

O programa ANTOINE foi usado para determinação dos parâmetros A,B,C, apresentados na Equação 1. Para isto, usou-se os dados de pressões de vapor obtidos experimentalmente apresentados na Tabela 3, juntamente com dados de pressão de vapor da literatura DIPPR (Daubert e Danner, 1995; Wilhoit e Zwolinski, 1973; Ambrose e Sprake, 1970; Kretschmer e Wiebe, 1949; Smith e Srivastav, 1986; Timmermans, 1965; Boublik et al., 1973; Ambrose et. al., 1981; e Polak e Mertl, 1965) cobrindo toda a faixa de temperatura.

$$\log_{10}(P_i^S / \text{kPa}) = A_i - B_i / [(T / \text{K}) + C_i] \quad (1)$$

A regressão dos dados foi feita com o modelo dado pela Equação 1, que usa o logaritmo decimal e a função objetivo que minimiza as diferenças absolutas entre os valores experimentais e calculados. As constantes da Tabela 4 são para P em kPa e T em Kelvin, sendo que a representação em termos de desvios apresentou-se bastante satisfatória indicando a precisão e compatibilidade dos dados de diversas fontes.

Tabela 4. Parâmetros estimados da equação de Antoine em  $\log_{10}$ ; T em Kelvin e P em kPa.

Substância	A <sub>i</sub>	B <sub>i</sub>	C <sub>i</sub>	T (K) <sup>a</sup>	
				Literatura	Experimental
Acetato de etíla	6,150076	1195,257	-61,632	302,27 - 359,51	308,54 - 349,50
Etanol	7,531539	1759,721	-32,976	308,14 - 359,00	316,21 - 351,45

<sup>a</sup>Dados observados (tabela 3) e da literatura para atender a faixa de temperatura dos dados de ELV de misturas.

Tabela 5. Teste dos desvios e parâmetros de interação UNIQUAC estimados<sup>a</sup> para o acetato de etíla(1) + etanol(2).

T(faixa) / K	P(kPa)	AAD (x) <sup>b</sup>	$\Delta$ (T) (%)	AAD (y) <sup>b</sup>	$\Delta$ (P) (%)
Acetato de etíla (1) (r = 3,4786, q = 3,1160) + Etanol(2) (r = 2,1055, q = 1,9720)					
334,93 – 342,54	70,0	0,0043	0,01	0,0060	0,21

Incertezas atribuídas na estimação:  $\sigma_x = 0,0005$ ;  $\sigma_y = 0,0005$ ;  $\sigma_T = 0,01$  K e  $\sigma_P = 0,15$  kPa;

<sup>a</sup>Parâmetros de interação UNIQUAC:  $a_{ij} \equiv (u_{ij} - u_{ji}) / R$ ;

$a_{12}/K = 158,6$ ;  $a_{21}/K = 2,110$ ;

<sup>b</sup>AAD =  $(1/N) \sum |(exptl - calcd)_i|$ ;  $\Delta = (100/N) \sum |(exptl - calcd)/exptl|_i$

## Conclusões

Para conferir a consistência dos dados, a ferramenta computacional PARMOD (Larsen, 1986) que usa o modelo UNIQUAC (Abrams e Prausnitz, 1975), foi usado para descrever a não idealidade da fase líquida. Neste teste, de acordo com Fredenslund et al. (1977) e Smith et al. (1982), os dados são considerados consistentes para valores de AAD(y) menor que 0.01 e  $\Delta(P)$  menor que 2%.

---

---

## Capítulo VIII

### CONCLUSÕES

---

---

## 8. Conclusões

A utilização de gás inerte (nitrogênio) foi necessária para evitar a introdução de ar úmido no sistema durante o processo de coleta de amostra o qual interfere nos resultados das análises das amostras líquidas e também para evitar degradação com a presença do oxigênio do ar.

A precisão dos dados de equilíbrio líquido-vapor para o sistema acetato de etila(1) + etanol(2), obtidos através do ebuliômetro Fischer, apresentaram um ótimo teste de consistência termodinâmica dos desvios.

A correlação dos dados obtidos experimentalmente foi efetuada através da equação UNIQUAC. Os parâmetros específicos para os conjuntos de dados experimentais de equilíbrio líquido-vapor foram estimados mediante a minimização de uma função objetivo considerando todas as variáveis (P,T,x,y).

Os dados e os parâmetros de interação obtidos através dos mesmos para um modelo termodinâmico são importantes para a simulação dos processos de interesse.

---

---

## BIBLIOGRAFIA

---

---

- ABRAMS, D.S.; PRAUSNITZ, J.M.** *AIChE J. Statistical Thermodynamics of Liquid Mixtures: A New Expression for the Excess Gibbs Energy of Partly or Completely Miscible Systems*. V. 21, p. 116, 1975.
- AMBROSE, D., ELLENDER, J.H., GUNDRY, H.A., LEE, D.A., TOWNSEND, R.**, *Thermodynamic Properties of Organic Oxygen Compounds*. LI. The Vapour Pressures of Some Esters and Fatty Acids, *J. Chem. Thermo.*, 13, 795, 1981.
- AMBROSE, D., SPRAKE, C.H.S.**, *Vapor Pressure of Alcohols*, *J. Chem. Thermo.*, 2, 631, 1970.
- BOUBLÍK, T; FRIED, V.; HÁLA, E.** *The Vapor Pressures of Pure Substances*; Elsevier: Amsterdam, 1973.
- CHIAVONNE-FILHO, O.** *Medição Experimental do Equilíbrio Líquido-Vapor pelo Método Estático nas Baixas pressões*. Tese de Mestrado, UFRJ, RJ, 1988.
- CHIAVONNE-FILHO, O.** *Phase Behavior of Aqueous Glycol Ether Mixtures: (1)Vapor-Liquid Equilibria, (2) Salt Solubility*. Ph.D. Thesis. Institut for Kemiteknik/Danmarks Tekniske Hojskole. Lyngby/Denmark, 1993.
- DAUBERT, T.E., DANNER, R.P. DIPPR** (*Design Institute for Physical Property Data*) *Data Compilation*. *AIChE*: New York (DIPPR Data Bank electronic version 12.4 from 1995), 1995.
- FISCHER LABOR-UND.** *Manual de Operação do apparatus Fischer 602*. p. 10, 1997.
- FREDENSLUND. Aa., GMEHLING, J., RASMUSSEN, P.** *Vapor-Liquid Equilibria Using UNIFAC*; Elsevier: Amsterdam, 1977.
- HÁLA, E; PICK J.; VILÍM, O.** *Vapour-Liquid Equilibrium*, Pergamon Press: Oxford, 2nd ed.1967.
- KRETSCHMER, C.B., WIEBE, R.**, *Liquid-Vapor Equilibrium of Ethanol - Toluene Solutions*, *J. Amer. Chem. Soc.*, 71, 1793, 1949.
- LARSEN, B.L.**, *A Parameter Estimation Program for the Modified UNIFAC And UNIFAC Models*, IVC-SEP Program Package Manual 8605, Universidade Técnica da Dinamarca, DTU/IKT, Lyngby, 1986.
- MOHAMMAD R. RIAZI ,TAHER A. A1-SAHHAF.** *Physical Properties of Heavy Petroleum Fractions and crude oils*. *Fluid Phase Equilibria*, 117 (1996) p. 217-224.
- POLAK, J., MERTL, I.**, *Saturated Vapour Pressure of Methyl Acetate, Ethyl Acetate, n-Propyl Acetate, Methyl Propionate, and Ethyl Propionate*, *Coll. Czech. Chem. Comm.*, v. 30, p. 3526, 1965.
- PEDERSEN K.S., FREDENSLUND AA. AND THOMASSEN P.** (eds.), *Properties of Oils and Natural Gases*, Gulf Publishing Co., Houston, 1989.
- PERSON, FREDENSLUND.** *Computer Controlled Dinamic VLE Cell*. *J. Chem. Thermodynamics*, vol. 23, p. 851-858, 1991.
- SMITH, B.D., SRIVASTAVA, R.**, *Data for Pure Compounds*. Part B. Halogenated Hydrocarbons and Alcohols, Elsevier, Amsterdam, 1986.



**SMITH, D.B., MUTHU, O., DEWAN, A., GIERLACH, M.** *Evaluation of Binary PTXY Vapor-Liquid Equilibrium Data for C<sub>6</sub> Hydrocarbons Benzene + Cyclohexane*, Journal of Physical Chemistry Ref. Data, 11, 1089, 1982.

**TIMMERMANS, J.**, *Physico-Chemical Constants of Pure Organic Substances*, Elsevier, 2nd ed, New York; 2 vols, 1965.

**VAN NESS, H.C., SMITH, J.M. AND ABBOTT, M.M.**, *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, 5a Edition, McGraw-Hill International Editions, 1996.

**WATSON K. RI. AND NELSON E. F.**, *Symposium on Physical Properties of hydrocarbon mixtures*. Division of Petroleum Chemistry at the 85th Meeting of the American Chemical Society, Washington, D. C., March 26 to 31, 1933.

**WILHOIT, R.C., ZWOLINSKI, B.J.**, *Physical and Thermodynamic Properties of Aliphatic Alcohols J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2, Suppl. No. 1, 1973.

# **Anexos**

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE**

**CENTRO DE TECNOLOGIA**

**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**



**HALLIBURTON**



**RELATÓRIO DE ESTÁGIO SUPERVISIONADO  
HALLIBURTON SERVIÇOS LTDA  
CIMENTAÇÃO E ESTIMULAÇÃO DE POÇOS PETROLÍFEROS**

Yuri Corsino do Nascimento

*Estagiário*

Oswaldo Chivone Filho

*Orientador*

**NATAL  
28/02/2005**

## **AGRADECIMENTOS**

*Ao nosso Deus, responsável maior por esta conquista.*

*Aos meus Pais*

*Aos meus Familiares*

*Aos professores*

*Osvaldo Chiavone Filho pela Orientação e paciência durante todo o curso.*

*José Romualdo Dantas Vidal pela sua experiência e força de vontade na Área de Petróleo e Gás.*

*Afonso Avelino Dantas Neto pela sua dedicação e investimento no crescimento do curso de Engenharia Química.*

*A todos funcionários da Halliburton, em especial;*

*Hilma Rosângela Bezerra Régis pela força que representa dentro da empresa, como também sua dedicação e amizade.*

*Yvis Henrique Oliveira pela sua confiança e responsabilidade para com a Companhia e sua amizade.*

*Ao Programa de Recursos Humanos da ANP – PRH-14 pela estrutura concedida e pelo seu apoio financeiro.*

*À Universidade Federal do Rio Grande do Norte*

## SUMÁRIO

<b>AGRADECIMENTOS</b>	01
<b>RESUMO</b>	03
<b>1 – INTRODUÇÃO</b>	04
<b>2 – HISTÓRICO DA EMPRESA</b>	06
<b>3 – FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA</b>	08
3.1– Cimento	08
3.2 – Aditivos para as Pastas de Cimento	10
3.3 – Testes de Laboratório	12
3.4 – Cimentação de Poços	17
3.5 – Estimulação de Poços	18
3.6 – Tratamento Químico	19
3.7 – Equipamentos de Cimentação	21
3.7.1 – Equipamentos de Superfície	21
3.7.2 – Equipamentos de Fundo de Poço	22
<b>4 – ATIVIDADES REALIZADAS</b>	26
4.1 –Cursos realizados durante o estágio	26
4.2 – Atividades Laboratoriais	27
4.2.1 – Preparação de pastas de cimento	27
4.2.2 – Procedimento de Mistura e Agitação da pastas	28
4.2.3 – Procedimento de Homogeneização de pastas	29
4.2.4 – Determinação das Propriedades Reológicas da pasta	30
4.2.5 – Determinação do Tempo de Espessamento	31
4.2.6 – Determinação da resistência Compressiva	33
<b>5 – CONCLUSÕES</b>	34
<b>6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	35
<b>7 – ANEXOS</b>	37

## ***RESUMO***

O presente relatório refere-se às atividades executadas pelo aluno Yuri Corsino do Nascimento, durante a realização do estágio curricular na companhia **HALLIBURTON SERVIÇOS LTDA.** – Base de Mossoró-RN.

O estágio faz parte da disciplina DEQ0330 – Estágio Supervisionado, e tem por objetivo maior agregar conhecimentos adquiridos em sala de aula durante todo o período de formação acadêmica e neste caso, em particular, na área de Petróleo e Gás, especificadamente no setor de Cimentação e Estimulação de poços petrolíferos.

O estágio teve início no dia 04 de Outubro de 2004 e concluído no dia 23 de Fevereiro de 2005 sob acompanhamento do professor Osvaldo Chiavone Filho, Orientador de estágio, e pelo Coordenador de Serviços, Jose Luis Seminário.

Durante o estágio foram desenvolvidas atividades de laboratório como formulação, preparação e análise de pastas de cimento, além de realizar análises reológicas, testes de perda de filtrado, consistometria, resistência compressiva e tempo de espessamento, bem como acompanhamento e participação, na Base, de operações de manutenção de equipamentos de superfície e fundo de poço. Eventualmente, também se realizava manutenção dos equipamentos de laboratório. A realização de diversos cursos e palestras nas áreas de Qualidade, Segurança, Meio Ambiente e Saúde também contribuiu bastante para a formação profissional.

## ***1.INTRODUÇÃO***

O primeiro uso do cimento em poço de petróleo ocorreu na Califórnia em 1883, mas só em 1902 se passou ao uso do cimento Portland em processo manual de mistura com água, para obtenção da “pasta” de cimento. Em 1910, Perkins patenteou o método de bombear a pasta para o poço, com tampões metálicos à frente e atrás desta, para evitar contaminação, sendo deslocada por vapor, água ou fluido de perfuração.

Em 1922, a Halliburton patenteou o misturador com jatos (jet mixer) automatizando a mistura da pasta, ampliando as possibilidades operacionais, fazendo com que a prática de cimentar os revestimentos fosse adotada pela maioria das companhias. A esta época aguardava-se de 7 a 28 dias para o endurecimento do cimento. A partir de 1923, fabricantes americanos e europeus de cimento passaram a fabricar cimentos especiais para a indústria de petróleo, com alta resistência inicial. Com o advento dos aditivos químicos, o tempo de pega foi sendo reduzido (72 horas até 1946; 24 a 36 horas a partir de 1946) e outras propriedades da pasta de cimento foram controladas. Hoje as pastas podem ser diluídas por certo tempo, a altas temperaturas e pressões (4 horas, em geral), permitindo seu deslocamento em poços profundos. A partir deste tempo a pasta endurece rapidamente e as atividades no poço podem ser retomadas de 6 a 8 horas após a cimentação.

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

A pasta de cimento consiste em uma mistura de cimento, água e aditivos, com a finalidade de obtenção de propriedades físicas e/ou químicas, destinada à operação de cimentação em poços petrolíferos. Atualmente existe uma gama de aditivos químicos no mercado, cada um com propriedades especiais. O conhecimento e domínio dessas propriedades são essenciais para a formulação de uma pasta que atenda aos requisitos de um poço, pois como se sabe, cada poço possui propriedades específicas como profundidade, temperatura e pressão. São essas características que determinarão as propriedades da pasta.

Neste relatório estão descritas as principais propriedades do cimento e dos aditivos para formulação de pastas de cimento para poços petrolíferos, os principais testes de laboratório para análise dessas pastas e as técnicas de cimentação e estimulação de poços, bem como os equipamentos e acessórios utilizados nessas atividades. Também são descritas as atividades desenvolvidas durante o estágio, objetivo principal deste relatório.

## 2.HISTÓRICO DA EMPRESA

A **HALLIBURTON** foi fundada em 1919 e hoje opera nos cinco continentes, possuindo cerca de 85.000 empregados no mundo. Nesses 83 anos de existência vem liderando os setores de Energia e Engenharia/Construção.

A Halliburton Energy Services, a unidade de negócios da Halliburton Company que atua no Brasil, é fornecedora de produtos, serviços e soluções integradas para a Indústria de Petróleo e Gás e possui locações em mais de 100 países. Sua missão é prover soluções, produtos e serviços do mais alto valor para ampliar a habilidade dos seus clientes em satisfazer as necessidades de energia da sociedade.

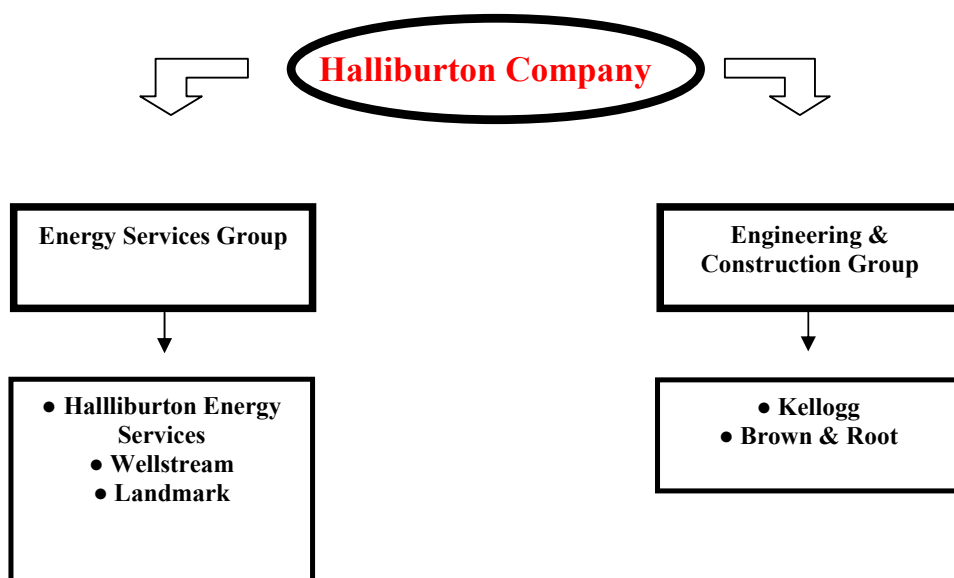


Figura 01. Organograma da Companhia.

Entre suas principais aquisições incluem a Brown & Root, uma companhia de engenharia e construção, em 1962, e Dresser Industries, provedor principal de serviços integrados e administração de projetos para a indústria petroleira, em 1998. Também em 1998, a Dresser adquiriu a M.W. Kellogg, uma empresa líder em refinamento de petróleo e processamento petroquímico, tecnologia, engenharia e construção.

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

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

No Brasil, a Halliburton possui Bases em 3 estados: Rio Grande do Norte, na cidade de Mossoró; Bahia, na cidade de Catu e Rio de Janeiro, na cidade de Macaé. É importante dizer também que as Bases de Mossoró, Catu e Macaé são as primeiras empresas prestadoras de serviços na área do petróleo no Brasil com certificação ISO 14.001, que trata do controle de danos ao meio ambiente, e OHSAS 18.001, que trata das questões de saúde e segurança do trabalhador. Nas Bases da Halliburton no Brasil, já está



sendo feito o trabalho para certificação, nos próximos anos, na norma ISO 9.001 que trata do controle da qualidade dos serviços prestados.

A Base de Mossoró está situada desde 1988 na Rodovia BR 304, s/n – km 52, Parte Zona Rural e conta hoje com aproximadamente 120 funcionários divididos nos setores de Administração, Mecânica, Testing & Tools, Drilling, Cementing & Stimulation e Logging.

A seguir estão listados os principais serviços de cada setor:

*Cementing & Stimulation:* Serviços de cimentação e bombeamento, acessórios para revestimento, controle de água, serviços de acidificação, fraturamento hidráulico, nitrogênio, flexitubo, filtração e limpeza industrial;

*Logging:* Ressonância magnética, perfilagem em poços abertos, perfilagem em poços revestidos e serviços de canhoneio;

*Sperry Sun – Drilling Services:* Perfuração direcional, ferramentas de perfuração, perfilagem durante a perfuração e medição durante a perfuração;

*Testing & Tools:* Testes em poços abertos e revestidos, canhoneio, sistemas de produção antecipada, equipamento de teste de superfície e ferramentas especiais.

### **3.FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1.Cimento**

Os cimentos pertencem à classe de materiais chamados aglomerantes hidráulicos. Esta denominação compreende aquelas substâncias que endurecem uma vez misturadas com a água e ao mesmo tempo resistem a esta. São constituídos em sua maior parte por silicatos de cálcio hidráulico.

Os cimentos são essencialmente produzidos a partir de uma mistura de calcário e argila. O cimento Portland resulta de uma moagem de um produto chamado clínquer, obtido pelo cozimento até a fusão incipiente da mistura de calcário e argila convenientemente dosada e homogeneizada, a qual é adicionada pequena quantidade de gesso (sulfato de cálcio). Os componentes químicos principais do cimento Portland são a cal (CaO) – 60 a 67%, Sílica (SiO<sub>2</sub>) – 17 a 25%, Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – 3 a 8% e Óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) – 0,5 a 6%.

A fabricação do cimento, aliás, do clínquer, é obtida em fornos rotativos após a mistura adequada do calcário com argila, em processo de via seca ou úmida. O clínquer do cimento portland é um material sinterizado e pelotizado, resultante da calcinação até aproximadamente 1.450°C da mistura do calcário e da argila. Eventualmente podem ser utilizados corretivos silicosos, aluminosos ou mesmo ferríferos, de modo a garantir o quimismo da mistura dentro de limites específicos.

Durante a preparação do “cru” ou da “farinha”, além da dosagem das matérias-primas, grande atenção é dedicada à moagem e homogeneização das mesmas, uma vez que tanto a granulometria quanto à homogeneização são fatores de fundamental importância para o desenvolvimento às reações de clinquerização e qualidade do produto.

Sob condições satisfatórias de queima e de preparação das matérias-primas envolvidas na fabricação do cimento, a definição da proporção dos diferentes constituintes mineralógicos do clínquer é de extrema valia nas propriedades e características do cimento produzido.

Dos quatro componentes principais, designados na química do cimento pelas letras C, S, A e F, respectivamente, derivam os compostos fundamentais mais complexos que determinam as propriedades do cimento:

Aluminato tricálcico (C3A) – Celita - reage rapidamente com a água e cristaliza-se em poucos minutos. É o constituinte do cimento que apresenta o maior calor de hidratação. Controla a pega inicial e o tempo de endurecimento da pasta, mas é o responsável pela baixa resistência aos sulfatos.

Ferro-aluminato tetracálcico (C4AF) – Ferrita - é o componente que dará coloração cinzenta ao cimento, devido à presença de ferro. Libera baixo calor de hidratação e reage menos rapidamente que o C3A. Controla a resistência a corrosão química do cimento.

Silicato tricálcico (C3S) – Alita - é o principal componente do cimento e o que responde pela sua resistência mecânica inicial (1 a 28 dias). Sua hidratação começa em poucas horas e desprende quantidade de calor inferior ao C3A.

Silicato dicálcico (C2S) – Belita - reage lentamente com a água e libera baixo calor de hidratação. Apresenta baixa resistência mecânica inicial, mas contribui com o aumento da resistência do cimento a longo prazo.

Álcalis (NaO e K<sub>2</sub>O) – combinam-se preferencialmente com o SO<sub>3</sub> do combustível para formar sulfatos.

Cal livre (CaO) – sinal de deficiência de fabricação, forma no clínquer cristais arredondados associados a Alita ou à fase intersticial, e resulta, em geral, da combinação incompleta dos constituintes da matéria-prima (calcário e argila) via queima ou dosagem excessiva de cal. Pode ainda ser devido à decomposição de Belita por resfriamento lento do clínquer.

Para a indústria do petróleo, o *American Petroleum Institute* (API) classificou os cimentos Portland em classes, designadas pelas letras de A a J, em função da composição química do clínquer, que deve estar adequada às condições de uso, pela distribuição relativa das fases e também com a profundidade e a temperatura dos poços.

A seguir as características dos cimentos conforme classificação API;

Classe A – corresponde ao cimento Portland comum, usado em poços de até 1830m.

Classe B – para poços de até 1830m, quando é requerida moderada resistência aos sulfatos.

Classe C – também para poços de 1830m, quando é requerida alta resistência inicial.

Classe D- Para uso em poços de até 3050m, sob condições de temperatura moderadamente elevadas e altas pressões.

Classe E – para profundidades entre 1830m e 4270m, sob condições de pressão e temperatura elevadas.

Classe F – para profundidades entre 3050m e 4880m, sob condições extremamente altas de pressão e temperatura.

Classe G e H – para utilização sem aditivos até profundidades de 2440m. Como têm composição compatível com aceleradores ou retardadores de pega, podem ser usados praticamente em todas as condições previstas para os cimentos das classes A até E. Por isso, as classes G e H são as mais utilizadas atualmente na indústria do petróleo, inclusive no Brasil.

Classe J – para uso como produzido, em profundidades de 3660m até 4880m, sob condições de pressão e temperatura extremamente elevadas.

### **3.2. Aditivos para as Pastas de Cimento**

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

Aceleradores;

Retardadores;

Dispersantes;

Estendedores/Adensantes;

Controladores de Filtrado.

#### ***Aceleradores***

Os aceleradores de pega aumentam a taxa de hidratação do cimento, através do aumento do caráter iônico da fase aquosa, fazendo com que os principais componentes do cimento seco (C3S, C2S e C3A) se hidratando e liberando o Ca(OH)<sub>2</sub> mais rapidamente, resultando, assim, numa rápida formação do CSH, que é responsável pela pega do cimento. Os mais utilizados são o cloreto de sódio e o cloreto de cálcio. Este último apresenta efeitos colaterais como o aumento do calor de hidratação, aumento da viscosidade, desenvolvimento mais rápido de resistência à compressão. O NaCl a 2% funciona como acelerador, contudo, em concentrações maiores do que 6% apresenta o comportamento contrário, retardando a pasta.

### ***Retardadores***

São usados como retardadores de pega, celulose, lignosulfatos e derivados de açúcar. Estes aditivos inibem a precipitação do hidróxido de cálcio formando um complexo químico com componentes do cimento não hidratados ou formando uma camada protetora para os grãos não hidratados, prevenindo o contato com a água.

### ***Dispersantes***

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

### ***Estendedores e Adensantes***

Os estendedores são usados para reduzir a densidade ou aumentar o rendimento da pasta. São divididos basicamente em três categorias: estendedores de água que permitem a adição de excesso de água, materiais de baixa densidade e gases. As argilas e vários agentes viscosificantes permitem a adição de água, mantendo a homogeneização da pasta evitando a separação de água. Os adensantes possuem o efeito contrario aos estendedores aumentando a densidade da pasta.

### ***Controladores de Filtrado***

Os controladores de filtrado reduzem a desidratação prematura da pasta, diminuindo a permeabilidade do reboco de cimento criado e/ou aumentando a velocidade do filtrado. Esses controladores dividem-se em duas classes: materiais finamente divididos e polímeros solúveis em água. Existem ainda os aditivos antiespumantes, controladores de perda de circulação e controladores de migração de gás.

## **3.3. Testes de Laboratório**

Os ensaios em pastas de cimento requerem o conhecimento prévio de alguns dos parâmetros de poço, como ilustrado a seguir:

- Gradiente Geotérmico (GG): É um parâmetro específico de cada campo de petróleo, sendo dependente da formação rochosa que compõe o campo. O gradiente geotérmico é a taxa de variação da temperatura com a profundidade do poço, dado em (°F/100pés) e expresso pela equação (1).

$$GG = \frac{BHST - T_{amb}}{\left( \frac{H_{vert} \times 3,281}{100} \right)} \quad (1)$$

onde se assume que  $T_{amb}$  é a temperatura ambiente e vale  $80^{\circ}\text{F}$  ( $27^{\circ}\text{C}$ ),  $BHST$  é a temperatura estática de fundo de poço, dada em ( $^{\circ}\text{F}$ ), e  $H_{vert}$  é a altura vertical do poço, dada em metros.

- Temperatura estática de fundo de poço ( $BHST$  – “Bottom Hole Static Temperature”): É a temperatura máxima registrada no fundo do poço, em ( $^{\circ}\text{F}$ ), após um período de tempo em condição estática antes do início da circulação, normalmente por até 24 horas ou maior período e expressa pela equação (2).

$$BHST = \left( \frac{GG \times H_{vert}}{30,48} \right) + 80 \quad (2)$$

- Temperatura de circulação de fundo de poço ( $BHCT$  – “Bottom Hole Circulating Temperature”): É a temperatura registrada no fundo do poço, em ( $^{\circ}\text{F}$ ), após um período de circulação suficiente para se conseguir uma temperatura estabilizada ou próxima da estabilização e dada pela equação (3) (PAIVA, 2003).

$$BHCT = \left[ \frac{(0,019886141 \times GG \times H_{vert}) - 10,0915}{1 - (0,00004938561 \times H_{vert})} \right] + 80 \quad (3)$$

#### *Cálculo de Pasta*

A formulação de uma pasta com aditivos é definida ao se fixar a proporção de aditivo sobre o peso de cimento (BWOC – by weight on cement) e a quantidade de água utilizada para a mistura. Alternativamente, a quantidade de água pode ser calculada para se obter uma densidade final desejada. Com base nessa formulação, efetua-se o cálculo da pasta para obter as quantidades em gramas de cimento, água e aditivo líquido. Os demais aditivos, por serem sólidos, também são especificados sobre o peso de cimento.

#### *Preparação e Homogeneização*

Nessa etapa, faz-se uso de um misturador que trabalha a velocidade constante e controlada, confeccionando-se um volume de pasta de 600ml. Nos primeiros 15 segundos, com a hélice do agitador a uma rotação de 4000rpm, deve ser adicionada toda a massa de cimento. Nos 35 segundos seguintes, com a hélice girando a 12000rpm, completa-se o processo de mistura. A norma NBR 9826 estabelece as condições para preparação das pastas para ensaio de cimento Portland destinado à cimentação de poços petrolíferos.

#### *Reologia*

O equipamento padrão para caracterizar a reologia das pastas de cimento é o viscosímetro Fann rotativo de cilindros coaxiais. Nesse viscosímetro, a pasta contida em um copo é cisalhada entre uma camisa externa rotativa e um cilindro interno, o qual é ligado a um torquímetro de mola. Este equipamento pode girar a 3, 6, 10, 30, 60, 100, 200, 300 e 600rpm.

Nas normas NBR 9830 e 9831, os parâmetros reológicos de Bingham, viscosidade plástica (VP) e limite de escoamento (LE), são calculados aplicando-se a equação[  $\tau = VP \times \gamma + LE$  ] e efetuando-se, nesta, uma regressão linear das medidas das rotações a 300, 200 e 100rpm.

#### *Teste de Água Livre*

O teor de água livre é medido, após preparar e homogeneizar (em um consistômetro atmosférico por 20 minutos) a pasta, em uma proveta graduada de 250ml, após 2 horas de repouso. A sedimentação de sólidos, além da água livre, gera um gradiente de densidade ao longo da coluna de cimento, devendo ser lembrado que o aumento da densidade está associado a redução do tempo de bombeabilidade da pasta. As normas ABNT 9827 e 9831 estabelecem o método para determinação de água livre das pastas de cimento.

#### *Resistência à Compressão*

As amostras são colocadas em moldes cúbicos de duas polegadas (50mm) de lado e curadas por vários períodos de tempo a pressões e temperaturas especificadas. Após a cura, as amostras são levadas a prensas hidráulicas e submetidas à pressão uniaxial até a ruptura (ensaio destrutivo).

Este ensaio não representa fielmente o que ocorre no poço, pois é um teste uniaxial. Além disso, não há relação direta entre resistência compressiva e resistência ao cisalhamento nas interfaces revestimento-cimento-formação, nem entre resistência a compressão e isolamento hidráulico. A resistência a compressão é inversamente proporcional à razão água-cimento e não necessariamente à densidade.

Existe também um método não destrutivo; a Halliburton utiliza um Analizador Ultrassônico de Cimento (UCA) o qual estima a resistência à compressão com o tempo de cura através da medida do tempo de trânsito do som nas amostras. É o método mais utilizado atualmente.

#### *Tempo de Espessamento*

O teste de consistometria ou de espessamento tem o objetivo determinar o tempo em que uma pasta permanece bombeável sob as condições simuladas de pressão e temperatura do poço. O consistômetro submete a pasta a temperaturas de até 315°C (600°F) e pressões de até 30.000 psi.

O teste de consistometria API SPEC 10B consiste em colocar a pasta em um copo rotativo, onde são mergulhadas palhetas ligadas a um potenciômetro. A resistência oferecida pelas palhetas ao movimento da pasta é convertida em unidades Bearden. Unidade Bearden (Bc) ou unidade de consistência (Uc) é uma medida adimensional da bombeabilidade ou consistência da pasta. O teste é concluído quando a consistência atinge 100Uc, sendo o tempo correspondente denominado de tempo de espessamento. O tempo correspondente a 50Uc é denominado de tempo de bombeabilidade da pasta.

### *Densidade das Pastas (Peso Específico Aparente)*

Este ensaio tem como objetivo determinar o peso específico aparente de pastas de cimento. Para isso utilizou-se uma balança pressurizada de lama (instrumento geralmente utilizado para a determinação do peso específico de fluidos de perfuração).

### *Determinação da Perda por Filtrado*

Nesta determinação é utilizado um filtro-prensa, que consiste de um cilindro onde uma pressão diferencial de 1000psi é aplicada para filtração. É constituído por uma manta aquecedora com sistema manual na qual é adaptado uma célula metálica que possui duas tampas com válvulas. O elemento filtrante consiste de uma peneira de 325#(mesh), por onde o filtrado da pasta é submetido a atravessar. O filtrado de uma pasta de cimento é definido como sendo uma perda de fluido durante 30 minutos. Caso o teste seja interrompido antes deste tempo, devido à desidratação da pasta de cimento ou por outro motivo, pode-se calcular o filtrado da pasta pela perda de fluido dada pela equação abaixo:

$$Q_{30} = 2xQ_t 5,477/t^{1/2} \quad (4)$$

### *Teste de Estabilidade*

Este teste tem por objetivo avaliar a segregação de sólidos na pasta de cimento quando submetida às condições encontradas nas cimentações de poços de petróleo.

A sedimentação dos sólidos, além da água livre, cria um gradiente de densidade ao longo da coluna de cimento, devendo ser lembrado que o aumento da densidade está associado à redução do tempo de bombeabilidade da pasta.

### *Teste de Compatibilidade*

É o teste que determina o grau de compatibilidade de fluidos utilizados em uma operação. Compatibilidade é a propriedade de dois ou mais fluidos, quando misturados em diversas proporções, não apresentarem reações químicas ou físicas indesejáveis. Este teste é bastante importante quando há a necessidade do uso de diferentes fluidos em uma operação. Por exemplo, é comum o uso de colchões lavadores e espaçadores em uma operação de cimentação. O Colchão Lavador é o fluido deslocado à frente da pasta de cimento durante a operação de cimentação de poços com a função de remover o fluido de perfuração e melhorar a aderência cimento-formação e cimento-revestimento. Geralmente, os lavadores não são adensados com sólidos insolúveis. Já o Colchão Espaçador é o fluido, geralmente viscoso e de peso específico programável, cujo objetivo é formar uma barreira entre a pasta de cimento e o fluido de perfuração, além de auxiliar na remoção do fluido de perfuração e melhorar a aderência cimento formação e cimento-revestimento. Espaçadores são normalmente adensados com agentes adensantes sólidos insolúveis.

## **3.4.Cimentação de Poços**

A cimentação de um poço petrolífero é o processo que consiste em misturar cimento com água, além de aditivos especiais, por meio de equipamentos especiais de mistura, então esta pasta de cimento é bombeada através do revestimento até os pontos críticos.

O objetivo básico de uma cimentação é colocar uma pasta de cimento (água, cimento e aditivos especiais) integrando, não contaminando, uma determinada posição no espaço anular entre o poço e a coluna de revestimento, de modo a se obter fixação e vedação eficiente e permanente deste anular. O objetivo básico de uma cimentação é, entre outros:

Aderência mecânica ao revestimento e a formação;

Isolamento das formações atravessadas;

Proteção do revestimento contra corrosão e cargas dinâmicas decorrentes de operações no seu interior.

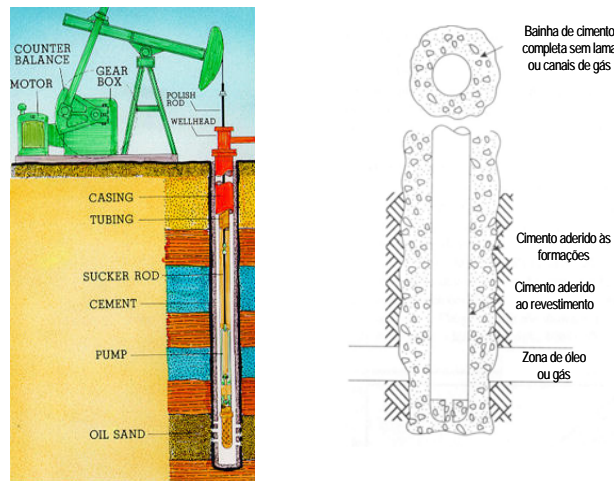


Figura 02. Interação cimento revestimento em um poço (Google, 2002).

Abaixo são citados e comentados os tipos de cimentação existentes:

- *Cimentação Primária:*

São as cimentações das colunas de revestimento. Seu objetivo básico é colocar uma pasta de cimento não contaminada em determinada posição no espaço anular entre o poço e a coluna de revestimento, de modo a se obter uma vedação eficiente e permanente deste anular.

- *Cimentação Secundária:*

São assim denominadas as operações emergenciais de cimentação, visando permitir a continuidade das operações, podendo ser:

**Tampões de Cimento:** Consiste no bombeamento para o poço de determinado volume de pasta, que cobre um trecho do poço. É usado nos casos de perda de circulação, abandono total ou parcial do poço, como base para desvios e etc.

**Recimentação:** É a correção da cimentação primária, quando o cimento não alcança a altura desejada no anular. O revestimento é canhoneado em dois pontos. Só é feito quando se consegue circulação pelo anular.



Squeeze: Consiste na injeção forçada de cimento sob pressão, visando corrigir a cimentação primária, tapar vazamentos no revestimento ou impedir a produção de zonas que passaram a produzir água ou gás. Exceto em vazamentos, o revestimento é canhoneado antes da compressão propriamente dita.

### **3.5. Estimulação de Poços**

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

#### *Acidificação da Matriz*

É uma técnica de estimulação utilizada para remoção de dano e/ou aumento de permeabilidade em regiões localizadas a poucos metros ao redor do poço. Consiste em injetar-se uma solução ácida na formação, a fim de dissolver parte dos minerais presentes na sua composição mineralógica, aumentando ou recuperando a permeabilidade da formação ao redor do poço.

#### *Faturamento Hidráulico*

Consiste na injeção de um fluido (fraturante) na formação, sob uma pressão suficientemente alta para causar a ruptura da rocha por tração, juntamente com um material granular (agente de sustentação), que mantém a fratura da rocha aberta, criando-se um canal permanente, de alta permeabilidade, para o escoamento do petróleo entre a formação e o poço.

#### *Faturamento Ácido*

É onde uma solução ácida é injetada na formação, sob pressão acima da pressão da formação, de tal forma que uma fratura hidráulica é iniciada. A condutividade da fratura é obtida por meio da reação do ácido com a rocha, criando canalizações irregulares nas faces da fratura, que permanecerão após o fechamento da mesma.

### **3.6. Tratamento Químico**

O tratamento químico é realizado quando ocorrem danos à formação. Grandes partes destes danos são causadas por práticas descuidadas de perfuração, completação ou de produção.

Os danos podem ser causados pela formação de emulsões causadas pela mistura de fluido base óleo com solução aquosa no interior da formação, estabilizado por materiais tensoativos. São usados nestes casos solventes com ou sem desemulsificantes. Podem ocorrer depósitos de materiais durante a produção devido às baixas temperaturas e pressões encontradas nas proximidades do poço. Podem-se utilizar solventes para dissolver os depósitos precipitados.

Podem ocorrer também danos causados pelo crescimento de bactérias, gerando depósitos bacterianos, causando entupimento do espaço poroso. Previne-se a sua ocorrência através do uso de agentes bactericidas. Os tipos de tratamentos químicos podem ser:

### *Lavagem Ácida*

Consiste na remoção de ferrugem e restos de lama e cimento da coluna e/ou revestimento e na remoção do dano devido ao processo de canhoneio (desobstrução do canhoneado). Usa-se geralmente HCl de 5% a 15% em pequenos volumes, juntamente com um inibidor de corrosão e um sequestrador de ferro.

### *Tratamento Matriciais de Carbonatos e Arenitos*

Cujo objetivo é restaurar a produtividade de reservatórios de carbonatos ou arenitos com elevado teor de cimentação calcífera. É injetada uma solução ácida na formação, a fim de dissolver parte dos minerais presentes na sua composição mineralógica, aumentando ou recuperando a permeabilidade da formação ao redor do poço.

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

## **3.7. Equipamentos de Cimentação**

São necessários alguns equipamentos para realização de operações de cimentação. Estes equipamentos servem para armazenagem e transporte de cimento, preparação de aditivos, mistura de pastas e seu deslocamento ao poço. Dentre eles, existem equipamentos de superfície e de fundo de poço.

### **3.7.1. Equipamentos de Superfície**

Para as operações onshore (em terra), o cimento é estocado em grandes silos na base da companhia, sendo enviados para a sonda por meio de carretas apropriadas ou bulk de cimento.

#### Silos de Cimento

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



Figura 03: Silos de cimento e de sílica.

### *Unidades de cimentação*

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



Figura 04: Unidade de cimentação

### **3.7.2. Equipamentos de Fundo de Poço**

Equipamentos de fundo de poço são acessórios conectados à coluna de revestimento, garantindo um melhor resultado da cimentação. Os principais são: sapata, colar, tampões (plugs), colar de estágio, centralizador e arranhador.

#### ● *Sapatas*

Sapatas são usadas na primeira conexão do revestimento. Existem dois tipos de sapata, a sapata Guia e a sapata Flutuante. Suas funções são:

- guiar o revestimento sobre irregularidades no furo do poço;
- reforçar a junção base do revestimento;
- guiar a broca mais facilmente no processo de re-entrada na base do revestimento.

#### ● *Colares*

Colares fazem parte de um outro grupo de equipamentos guia e flutuantes. Colares são primariamente usados para promover o assentamento de plugs de cimentação. Dois tipos básicos de colares são usados:

- Colar Retentor que consiste de um corpo de cimento dentro de um revestimento metálico. Uma sapata flutuante ou guia é normalmente usada em conjunto com esta ferramenta.

-Colar flutuante, igualmente como um colar defletor, é um corpo de cimento em um revestimento metálico que proporciona um assentamento dos plugs de cimento.

O colar flutuante é normalmente usado:

- sozinho para poços de profundidades rasas e medianas;
- com uma sapata flutuante para poços profundos;
- com uma sapata flutuante e um segundo colar flutuante para poços muito profundos.

- *Anéis Retentores ou StopRings*

Todos os acessórios de revestimentos devem ser instalados ou prendidos no revestimento por algum método. Se eles não são instalados sobre um colar de revestimento, então um Anel Retentor deve ser usado para proteger ou limitar o deslocamento de vários acessórios de revestimentos.

- *Centralizadores*

A uniformidade da bainha do cimento ao redor do revestimento basicamente determina a eficiência da vedação entre o poço aberto e o revestimento. Centralizadores de revestimento são muito importantes para se alcançar um sucesso no trabalho de cimentação primária.

Centralizadores consistem de vários arcos elásticos de aço presos por anéis de aço nas extremidades. Esses dispositivos são presos pelo lado externo do revestimento. Para um poço aberto ser cimentado, um centralizador por 3 conexões de ser instalado. O centralizador:

- *centraliza o revestimento em poço aberto;*
- *previne arrasto enquanto o duto estiver correndo dentro do poço;*
- *reduz canais por permitir que o cimento flua em camadas uniformes.*
- *protege o revestimento enquanto este está sendo rotacionado.*

- *Raspadores*

Como o fluido de perfuração e o cimento não devem ser misturados, boa interação entre revestimento e cimento e entre cimento e formação depende da remoção do reboco existente na parede do poço.

Limpadores de parede ou raspadores são instalados sobre o lado externo do revestimento para remoção mecânica do reboco nas paredes do poço com aços elásticos pontudos ou cabos.

- *Tampões de Base*

Os Tampões de Base são usados em cimentação primária e ajudam a minimizar a contaminação do cimento no interior dos

revestimentos, por remover a lama no interior o revestimento e servir como barreira entre a lama e o cimento.

- *Tampões de Topo*

Um Tampão de topo é bombeado no interior dos revestimento por fluido de deslocamento, depois de toda a pasta ter sido bombeada. Isto previne o fluido de deslocamento de canais devido a pastas de cimento mais viscosas.

- *Latchdown Plugs*

Latchdown plugs são usualmente usados com tubulações, revestimentos e cimentações internas em linhas; Contudo, eles podem ser usados com equipamentos flutuantes de revestimento convencional. O Latchdown Plug funciona como um Tampão de topo, e seu anel de encaixe trava dentro de um entalhe do colar Retentor/Flutuante quando este é bombeado para baixo depois do trabalho. A característica do Latchdown é que ajuda a prevenir o cimento e o plug de topo de retornar no revestimento.

#### 4. ATIVIDADES REALIZADAS

Foram realizados testes de laboratório nos quais análises das propriedades reológicas das pastas de cimento, perda de filtrado a baixa temperatura, determinação do peso específico das pastas, determinação da água livre, determinação do tempo de espessamento das pastas e resistência à compressão. Todos os testes de pastas de cimento foram realizados de acordo com o PROCELAB (Procedimento e Métodos Laboratoriais destinados à Cimentação de Poços Petrolíferos). Além de testes de laboratório, foram realizadas atividades de manutenção e inspeção de equipamentos de campo e laboratório. Para iniciar todas essas atividades, foi necessária a realização de cursos dados como pré-requisitos. Tais cursos fazem parte da política da HALLIBURTON que tem Saúde, Segurança e o Meio Ambiente como metas principais.

##### 4.1. Cursos Realizados durante o estágio

Durante o período de estágio foram realizados vários cursos sobre segurança antes de iniciar as atividades no laboratório de cimentação. Dentre os cursos exigidos, foram concluídos os seguintes:

- ✓ Indução, ministrado por Nilma Lopes(Halliburton);
- ✓ Aspectos e Impactos de HSE, ministrado por Gerson Souza(Halliburton);
- ✓ Utilização de EPI's, ministrado por Gerson Souza(Halliburton);
- ✓ Manuseio de Produtos Químicos, ministrado por Gerson Souza(Halliburton);
- ✓ Derramamento e contenção de produtos químicos, ministrado por Gerson Souza(Halliburton);
- ✓ STOP(Programa de Treinamento de Segurança por Observação), ministrado por Gerson Souza(Halliburton);
- ✓ ISO 14000, ministrado por Gerson Souza(Halliburton);
- ✓ Prevenção contra quedas, ministrado por Erivonaldo(GJ);
- ✓ Ergonomia, ministrado por Erivonaldo(GJ);
- ✓ Primeiros Socorros, ministrado por Erivonaldo(GJ);
- ✓ Gerenciamento de Riscos, ministrado por Gerson Souza;
- ✓ Manuseio de Químicos - HAZCOM, ministrado por Laudemar Pessoa;

##### 4.2. Atividades Laboratoriais

A seguir, são descritas as atividades de preparação e testes de pasta de cimento realizados durante o estágio. Após a descrição de cada atividade, é apresentada a aparelhagem e equipamento ou os instrumentos utilizados na atividade e o seu procedimento.

###### 4.2.1. Preparação da Pasta de Cimento

Aparelhagem e Equipamentos:

- Espátula meia-cânula;
- Seringa, pipeta ou frasco dosador;
- Espátula ou colher para pesagem de cimento;

- Caneca com alça de aproximadamente um litro para pesagem de cimento;
- Peneira com malha de 0,84 mm (20 mesh) e 20,3 cm (8 pol) de diâmetro;
- Funil de colo curto;
- Peneirador mecânico para peneiras com diâmetro de 20,3 cm (8 pol);
- Balança digital com dispositivo de tara e precisão de 0,01 g;
- Cronômetro ou temporizador;
- Misturador de palheta, modelo "Waring Blendor" ou similar, com controlador de velocidade para operar em baixa rotação, 4000 rpm  $\pm$  200 rpm, e em alta rotação, 12000 rpm  $\pm$  500 rpm, conforme especificado pela NBR 9826/93.

*Procedimento:*

- Calcula-se a quantidade dos componentes da pasta de modo a ser obtido 600 cm<sup>3</sup> de pasta de cimento.
- Depois realiza o peneiramento mecânico na amostra de cimento ou mistura seca a ser utilizada no preparo da pasta de cimento em uma peneira de 850 microns ( 20MESH).
- Deve ser utilizada água recentemente destilada ou água destilada isenta de dióxido de carbono.



Figura 05. Bancada de Mistura de Pasta.

#### 4.2.2. Procedimento de Mistura e Agitação da Pasta

• Tarar o recipiente e pesar o cimento ou a mistura seca, com precisão de 0,1 g, na balança de prato. Este material deve estar protegido da hidratação e carbonatação por meio de tampa ou cobertura do tipo filme plástico, papel-alumínio ou algum material similar.

• Adicionar o cimento à água de mistura, através de funil de colo curto pela abertura central da tampa da jarra. A adição deve ser realizada uniformemente na velocidade de 4000 rpm ( $\pm$  200 rpm), em até 15 segundos. O tempo de adição deve ser controlado por cronômetro ou temporizador do misturador. Ininterruptamente, instalar a tampa central e agitar a pasta por 35 segundos a velocidade de 12000 rpm ( $\pm$  500 rpm). Registrar o tempo de adição do cimento ou mistura seca, caso seja superior a 15 segundos.



Figura 06. Waring Blendor Mixing: Utilizado na preparação da pasta de cimento.

#### 4.2.3.Procedimento de Homogeneização de Pastas

Este procedimento tem como objetivo definir como uma pasta de cimento deve ser homogeneizada antes da determinação de suas propriedades reológicas, de perda de filtrado de acordo com o BHST. Para isso utiliza-se o consistômetro Atmosférico que é um aparelho constituído de recipiente de aço inoxidável para banho de água, o qual aloja duas células cilíndricas, que devem girar a  $150 \pm 15$  rpm. Cada célula apresenta internamente uma palheta estacionária imersa na pasta de cimento. Esta palheta transmite o torque imposto pela pasta a uma mola acoplada a um mostrador, que indica a consistência da pasta. O equipamento é dotado de um elemento aquecedor que possibilita elevar e controlar a temperatura do banho, a partir da ambiente, até  $180^\circ\text{F}$  ( $82^\circ\text{C}$ ).



Figura 07. Consistômetro Atmosférico: Utilizado na Homogeneização da pasta de cimento.

#### 4.2.4.Determinação das Propriedades Reológicas da Pasta

Aparelhagem e Equipamentos:

- Cronômetro;
- Termômetro com precisão de  $\pm 2^\circ\text{F}$  ( $\pm 1^\circ\text{C}$ );
- Viscosímetro Rotativo: instrumento de leitura direta, movido por um motor com ou sem uma engrenagem de redução de velocidade. O cilindro externo ou rotor é impulsionado a uma velocidade rotacional constante (em rpm ( $s^{-1}$ )). A rotação do rotor na pasta de cimento produz um torque no cilindro interno (bob). Uma mola restringe o movimento do bob e um ponteiro conectado à mola de torção indica o deslocamento angular do bob. O viscosímetro rotativo deve ser capaz de medir a tensão de cisalhamento a várias taxas de deformação, variando de próximo de zero a  $511 s^{-1}$  (300 rpm). Os instrumentos mais indicados devem fornecer pelo menos cinco leituras nessa faixa.



Procedimento para a Determinação das Propriedades Reológicas:

Este procedimento é recomendado para a faixa de temperatura de 80°F (27°C) a 180°F (82°C). O aparelho (bob, rotor e copo) deve estar limpo, seco e pré-aquecido na temperatura de teste antes do início da utilização do aparelho.

- Preparar a pasta de cimento;
- Homogeneizar a pasta;
- Verter imediatamente a pasta de cimento no copo do viscosímetro até a linha de marcação. O copo, bob e rotor do viscosímetro devem ser mantidos na temperatura de teste dentro da faixa de  $\pm 5^{\circ}\text{F}$  ( $\pm 2^{\circ}\text{C}$ ) durante o ensaio, usando um copo de aquecimento de dimensão suficiente de forma a garantir um bom controle de temperatura. Realizar, esta operação em, no máximo, um minuto;
- Instalar o copo na base do viscosímetro, certificando-se que os pinos do copo encaixam-se nos orifícios da base;
- Ligar o aparelho a 3 rpm ou na mais baixa rotação;
- Levantar o copo pré-aquecido até que o nível do líquido esteja alinhado com a linha de marcação do rotor;
- Registrar a temperatura da pasta no copo do viscosímetro antes da primeira leitura;
- Após 10 segundos de rotação a 3 rpm, efetuar a leitura inicial. Efetuar todas as leituras restantes após 10 segundos na velocidade de teste em ordem crescente de rotação até o limite de 300 rpm. Concluir as leituras após 10 segundos na velocidade de teste em ordem decrescente de rotação até o limite de 3 rpm. A mudança para a próxima velocidade deve ser feita imediatamente após a tomada de cada leitura.

A determinação das propriedades reológicas das pastas de cimento indicam se uma determinada formulação pode ser bameável ou não ou ainda se esta é capaz de fraturar o poço em determinadas condições.



Figura 08. Viscosímetro Fann Rotacional de Cilindros Coaxiais.

#### 4.2.5. Determinação do Tempo de Espessamento

Aparelhagens e Equipamentos:

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

Procedimentos para Determinação do Tempo de Espessamento:

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



Figura 09. Consistômetro HP/HT manual à esquerda e semi-automático à direita.

#### 4.2.6. Determinação de Resistência Compressiva

Aparelhagens e Equipamentos:

- Câmara de cura que suporte pressões de operação de até 3000 psi (20,7 MPa) e temperaturas de operação de até 460 °F. A câmara deve dispor de uma válvula de alívio, de um mecanismo automático de correção de pressão e de uma capacidade de aquecimento que eleve o banho de cura de 80 °F ± 5 °F até 364 °F ± 5 °F em 60 minutos. Um indicador de temperatura

(termopar) na faixa de 0 a 400 °F, com divisão de escala de pelo menos 5 °F, calibrado com precisão de 1%, deve ser usado para medir a temperatura interna da câmara de cura. A capacidade volumétrica interna mínima da câmara de cura é de três corpos de prova;

- Paquímetro com precisão 0,1 mm.

Procedimento para Ensaio de Compressão:

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



Figura 10. Bancada de Testes de Resistência Compressiva  
(à esquerda está a prensa e á direita está o UCA).

## ***5.CONCLUSÕES***

O estágio realizado na **HALLIBURTON SERVIÇOS LTDA.** foi de grande valor, pois permitiu um maior aprofundamento na área de petróleo, especificamente em operações de cimentação e estimulação de poços, agregando aos conhecimentos adquiridos na Universidade, em especial nas disciplinas complementares do setor de Petróleo e Gás Natural, oferecidas pelo Departamento de Engenharia Química e pela Agência Nacional do Petróleo como Introdução a Engenharia de Petróleo e Agentes Tensoativos Aplicados na Indústria de Petróleo.

## **6.REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

AMERICAN PETROLEUM INSTITUTE – API, “Worldwide Cementing Practices”, Dallas, 1991.

Associação Brasileira de Cimento Portland (ABCP).

API SPEC 10A, “Specifications for Cements and Materials for Well Cementing”, 2000.

API SPEC 10B, “Recommended Practice for Testing Well Cements”, 2000.

EIRICH, F.R., “Introduction in the Rheology, Theory and Applications”, Nova Iorque, Academic Press, 1967.

HALLIBURTON, Disponível em :<http://www.halliburton.com>., Acesso em 02 junho 2004.

NELSON, E.B., “Well Cementing, Houston, Schlumberger Educational Services”, 1990.

TAYLOR, H.F.W., “Cement Chemistry”, Londres, Telford Publishing, 2ª ed., 1998. THOMAS, J.E., “Fundamentos de Engenharia de Petróleo – Petrobrás”, Ed. Interciência, Rio de Janeiro, 2000.

HALLIBURTON SERVICES, “Essential Cementing Technology”.