



Copyright 2004, Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás - IBP

Este Trabalho Técnico Científico foi preparado para apresentação no 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado no período de 2 a 5 de outubro de 2005, em Salvador. Este Trabalho Técnico Científico foi selecionado e/ou revisado pela Comissão Científica, para apresentação no Evento. O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pelo IBP. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões do Instituto Brasileiro de Petróleo e Gás, Sócios e Representantes. É de conhecimento e aprovação do(s) autor(es) que este Trabalho será publicado nos Anais do 3º Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás

Contribuição do NAF Utilizado em Atividades de Exploração de Petróleo em Alto Mar para o Aumento de Metais e Metalóides

Dirce Pozebon¹, Cristiane Franchi Petry¹, Sandra M. Maia¹, Fernando Pulgati² e Jandyra M.G. Fachel²

¹ Instituto de Química e ² Instituto de Matemática, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Av. Bento Gonçalves, 9500, 91501-970 - Porto Alegre, RS, Brazil, e-mail: dircepoz@iq.ufrgs.br

Resumo - Neste trabalho são mostrados resultados obtidos a partir de um programa de monitoramento ambiental efetuado para verificar o impacto causado por atividades de perfuração de petróleo em águas profundas do oceano brasileiro, utilizando fluidos não aquosos (NAFs). Foram analisadas amostras de sedimento (coletadas sob uma coluna d'água de 900 m), nas quais as concentrações de Cd, Cr, Ni, As, Co, Cu, Pb, V, Zn, Al, Fe, Mn e Hg e Ba foram medidas. Para tanto, 54 diferentes estações foram monitoradas em três períodos diferentes; antes da perfuração do poço de petróleo e após a perfuração do mesmo. Foi observado que após um ano de atividades na região envolvida, a concentração de Ba era notavelmente superior à inicial, as concentrações de Mn e Al eram apenas levemente superiores, enquanto que as dos outros elementos encontravam-se nos mesmos níveis iniciais. A concentração de Hg foi sempre $\leq 0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ (ppm).

Palavras-Chave: metais pesados; NAF; exploração de petróleo

Abstract - A monitoring program was performed to assess heavy metals content alteration due to exploratory drilling for oil using non aqueous fluids (NAFs) in offshore area, 900 m deep. The Cd, Cr, Ni, As, Co, Cu, Pb, V, Zn, Al, Fe, Mn e Hg e Ba concentrations were monitored in 54 sites and it was verified that after drilling activities the average Ba concentration was remarkably increased with respect to background level, even one year after the oil drilling activity. A minor increase in Mn and a moderate increase in Al concentrations were verified. Slightly variations in Cd, Cr, Ni, As, Co, Cu, Pb, V, and Zn concentrations occurred, but they were at the background levels *circa* one year after the drilling activities. The Hg concentration was always $\leq 0,07 \mu\text{g g}^{-1}$ (ppm).

Keywords: heavy metals; offshore oil drilling; NAF

1. Introdução

As atividades de perfuração, exploração e extração de petróleo e/ou gás tiveram uma expansão global nos últimos anos "Melton et al. (2000), Rezende et al. (2002), Breuer et al. (2004)". Novos conceitos de perfuração, incluindo poços horizontais e multilaterais, permitiram a atividade mediante o uso de um menor número de plataformas, trazendo benefícios para o meio ambiente, pela redução da zona afetada "Smith (1999), Delvigne (1996)". Além dos fluidos tradicionais, baseados em água (WBFs), fluidos de perfuração não-aquosos (NAFs), cuja fase primária contínua é não-aquosa, têm também sido usados pela indústria petrolífera "Delvigne (1996), U.S. EPA (2000)". Fluidos à base de óleo mineral de baixa toxicidade, óleo mineral refinado e fluidos sintéticos (ésteres, parafinas e olefinas) tem sido usados "Melton et al (2000)". Estes fluidos são geralmente menos tóxicos que os inicialmente usados, em parte, por causa da menor concentração de compostos aromáticos e por terem uma vida mais curta no meio ambiente. A barita (BaSO_4) que também está presente no NAF contém metais e metalóides considerados tóxicos, sendo ela, juntamente com outros produtos químicos, os principais responsáveis pelo aporte destes elementos durante as atividades de perfuração. Entretanto, é de se esperar que o conteúdo de metais e metalóides no NAF seja similar ao encontrado no WBF. O NAF é constituído por fluido orgânico base, barita, água ou salmoura e aditivos químicos, como segue: cerca de 46% de fluido orgânico (óleo mineral, óleo mineral refinado, óleo mineral sintético), 33% de barita, 18% de salmoura, 2% de emulsificante e 1% de geleificantes e outros componentes "Melton et al. (2000), Rezende et al. (2002)".

Os impactos causados pelas atividades de perfuração são devidos, principalmente, à presença dos rejeitos de fluido e do *cutting* (nome coletivo para lama de perfuração, produtos químicos e fragmentos de pedra), o que tem sido uma constante preocupação das agências públicas de meio ambiente. O objetivo do presente trabalho foi investigar se os conteúdos de Al, As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, Mn, Ni, Pb, V e Zn no sedimento marinho aumentam por causa da utilização do NAF nas atividades de extração do petróleo, em águas profundas do Oceano Brasileiro (Bacia de Campos/RJ). Para tanto, foram analisadas amostras de sedimento, da barita e dos *cuttings* utilizados nas atividades de perfuração.

2. Parte Experimental

2.1. Determinação dos Elementos Investigados

As determinações de Co, As, Pb, Cu, Cr, Ni, V, Zn, Mn, Ba, Fe e Al foram feitas por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), enquanto que o Hg foi determinado por geração de vapor frio, acoplado à espectrometria de absorção atômica (CV AAS) e o Cd por espectrometria com absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). As amostras de sedimento foram decompostas pela adição de mistura ácida e aquecimento, enquanto que a barita e os *cuttings* foram decompostos por fusão com tetrahidroborato de lítio. Todas as metodologias de análise, incluindo a preparação das amostras, equipamentos e reagentes utilizados estão descritos em outros dois trabalhos já publicados "Pozebon e Martins (2002), Pozebon et al. (2005)".

2.2. Amostragem

As amostras de sedimento foram coletadas na Bacia de Campos/Rio de Janeiro/Brasil (latitude 21° 08' 20.2" Sul e longitude 40° 10' 16.1" Oeste), onde houve a perfuração do poço de petróleo. Elas foram coletadas mediante a utilização de *box corer* com 0,25 m² de área. Caixas fixas dentro do *box corer* eram abertas e dispostas adequadamente para coletar o sedimento. No esquema da Figura 1 são indicadas as estações de coleta, podendo-se observar que, em relação ao poço, 6 estações estão a 50 m, 6 a 100 m, 12 a 150 m, 12 a 300 m e 12 a 500 m, seguindo posições radiais. Além disso, existem 6 estações a 2500 m do poço, estas utilizadas como estações de referência. A área de coleta é, aproximadamente, 5 Km². As amostras do sedimento foram coletadas sob uma coluna d'água de 900 m. Foram realizadas três expedições: em 19-24/04/2001 (antes da perfuração do poço), 23 -27/07/2001 (após a perfuração do poço) e em 22-26/06/2002 (após a perfuração do poço).

Um navio equipado com DGPS (*Starfix Differential Global Positioning System*) e *software* (Hydropro) foram utilizados para adequado posicionamento, cuja exatidão era ± 1 m. Um sistema USBL (*Sonar Dyne Ultra Short Baseline*) foi utilizado para o posicionamento do *box corer*, sendo a exatidão ± 5 m.

3. Figuras

Seguindo o esquema da Figura 1, na Figura 2 é mostrada a distribuição espacial do Ba. MD 1, MD 2 e MD 3 referem-se às amostras coletadas em 04/2001 (antes da perfuração do poço), 07/2001 (após a perfuração do poço) e 06/2002 (após a perfuração do poço), respectivamente. Pode-se observar na Figura 2 que a concentração de Ba aumenta próximo ao poço de petróleo, onde os *cuttings* e a lama foram despejados (veja as figuras relacionadas com MD 2 e MD 3). Na Figura 3 são apresentadas as concentrações médias dos elementos nas estações de coleta situadas a distâncias até 500 m em relação ao poço, e a 2500 m (estações de referência). Para verificar o efeito das atividades de perfuração, as estações a 2500 m foram estabelecidas como referência, porque a esta distância os efeitos das atividades de perfuração não deveriam ser notáveis "Delvigne (1996)". Conforme pode ser visto na Figura 3, a variação das concentrações não é

intensa, excetuando-se o Ba nas estações localizadas até 500 m do poço de petróleo e Al e Mn nas estações de referência. As variações das concentrações de Cd, Cr, Ni, As, Co, Cu, Pb, V e Zn estão dentro da faixa de erro esperada (amostragem e análise), para estas faixas de concentração. Com relação ao Mn e Al, as concentrações dos mesmos aumentaram mais nas estações de referência (a 2500 m). Este fato pode indicar a ocorrência de fenômenos devidos à movimentação de correntes de água, ou outras fontes de contaminação que não podem ser atribuídas ao despejo dos *cuttings*. No caso do Al, cuja concentração aumentou também nas estações localizadas até 500 m do poço, observou-se que isto ocorreu somente em algumas delas, mas todas situadas a distâncias maiores que 50 m. Neste caso é possível que tenha ocorrido redistribuição do Al no sedimento, após o descarte do material de perfuração, já que a concentração de Al é alta nos *cuttings* (na ordem de %). Outros fatores podem também ter contribuído para este efeito, tais como a variação da composição do sedimento já que este não foi sempre coletado exatamente no mesmo ponto, (há uma variação de ± 5 m).

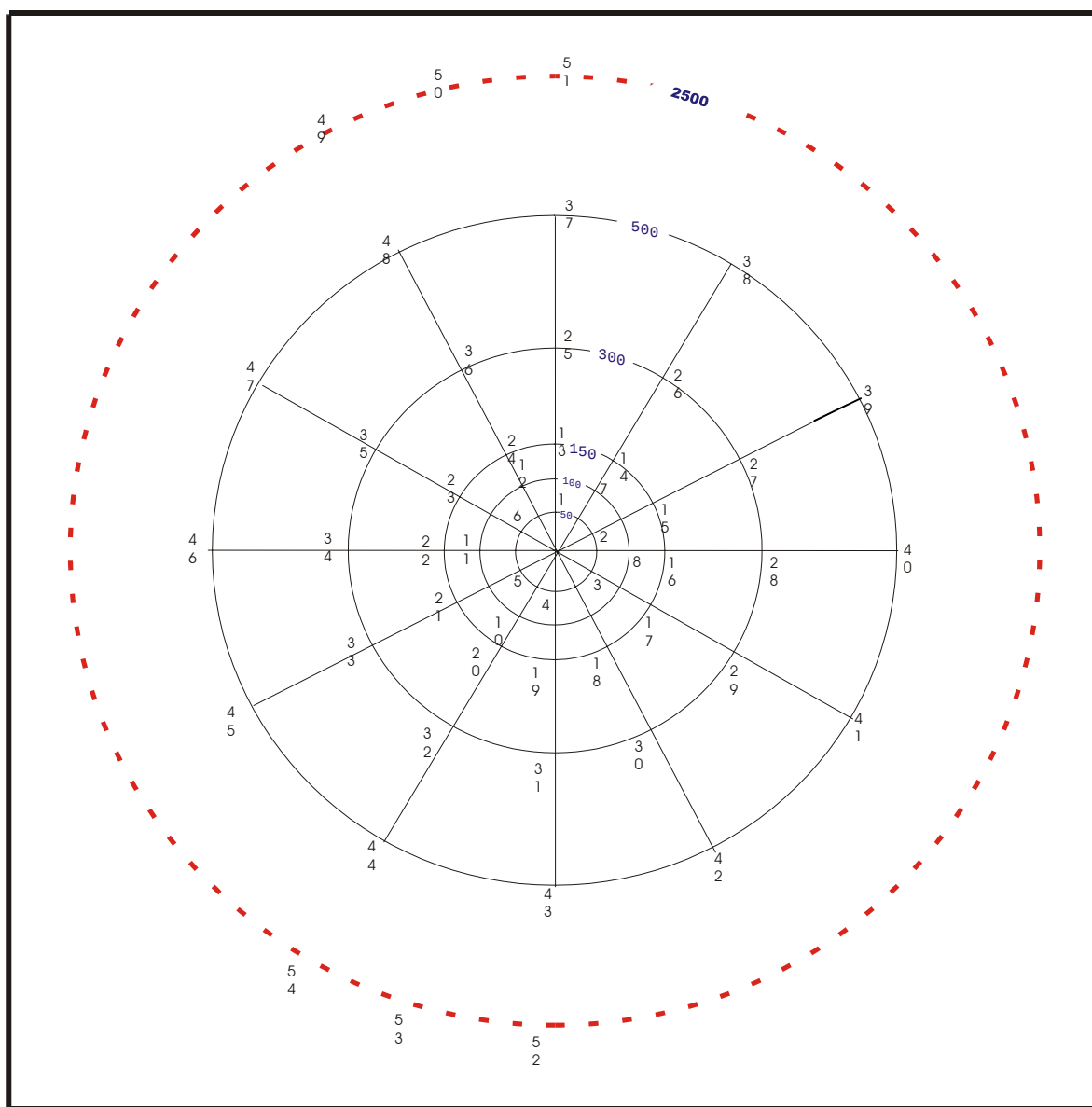


Figura 1. Esquema da distribuição dos pontos de coleta das amostras de sedimento, envolvendo 54 estações; os números escritos em cor azul indicam as distâncias das estações de coleta em relação ao poço de petróleo.

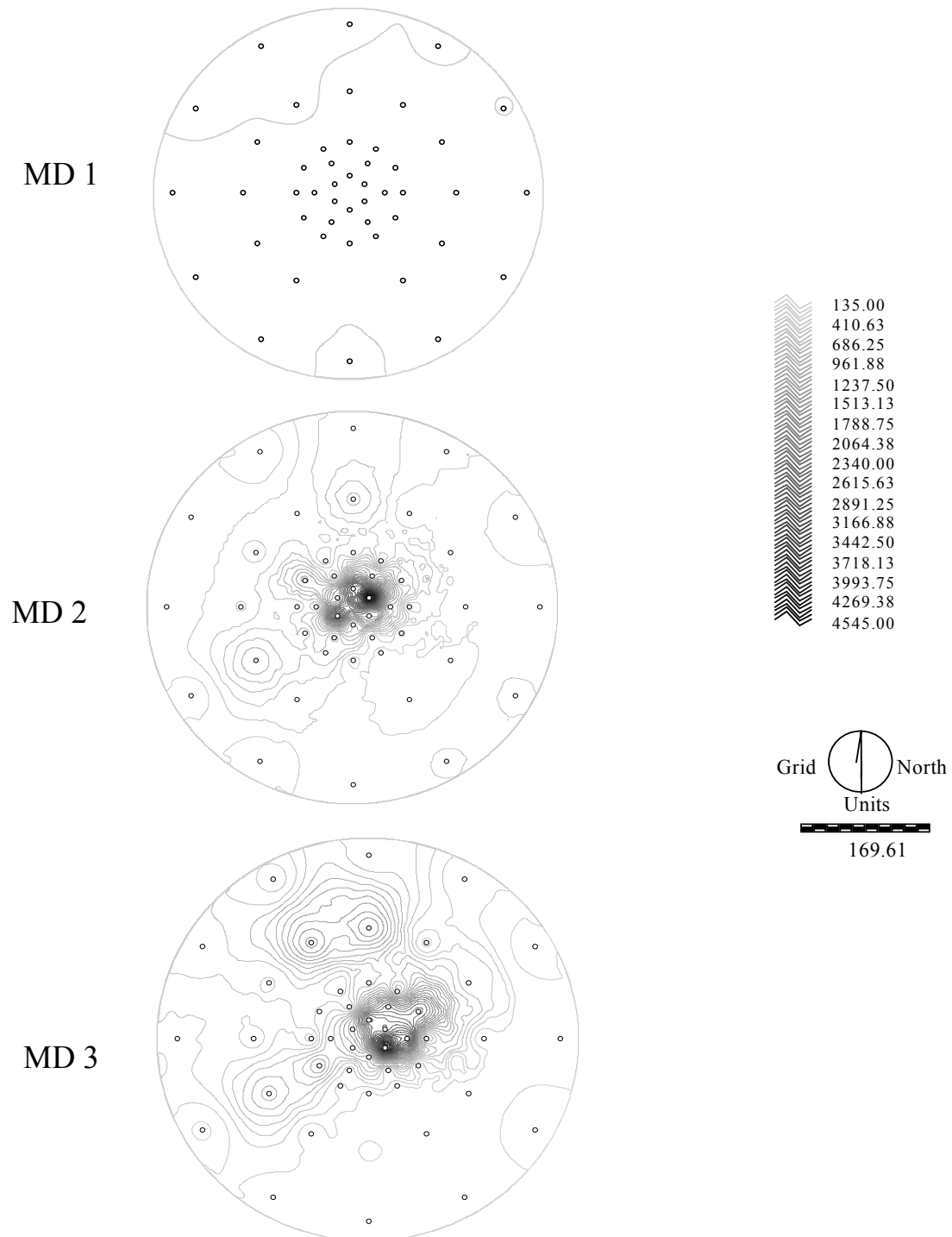


Figura 2. Distribuição espacial do Ba, de acordo com a Figura 1. MD 1, MD 2 e MD 3 relacionam-se com as amostras coletadas em abril de 2001 (1ª expedição), julho de 2001 (2ª expedição) e junho de 2002 (3ª expedição), respectivamente.

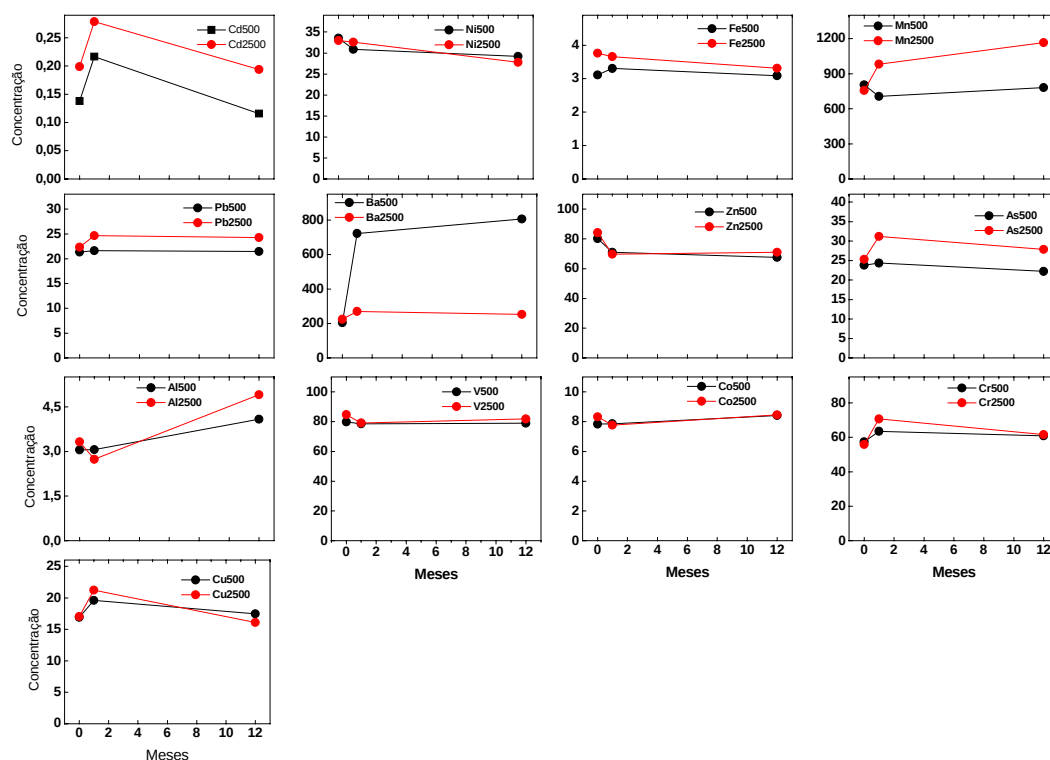


Figura 3. Concentrações médias dos elementos nas amostras de sedimento marinho. Mês 0: em 19 - 24 de abril/2001, mês 1: em 23 - 27 de julho/2001 e mês 12: em 22 - 26 de junho/2002; 2500: estações de referência, situadas a 2500 m do poço de petróleo, e 500: estações situadas a distâncias entre 50 e 500 m do poço. As concentrações são em $\mu\text{g g}^{-1}$, exceto as de Al e Fe que são em % (m/m).

4. Tabelas

As concentrações dos elementos investigados nas amostras de *cuttings* e lama (BaSO_4 mais NAF) e sedimento são mostradas nas Tabelas 1 e 2, respectivamente. A concentração de Hg, não mostrada na Tabela 2, é menor que o limite de detecção ($0,07 \mu\text{g g}^{-1}$) em todas as amostras de sedimento. O Hg não foi determinado nos *cuttings* e na lama devido às perdas ocorridas durante a fusão das amostras e, assim sendo, a concentração deste elemento não é mostrada na Tabela 1. Da mesma forma que o Hg, Cd e As também não foram determinados nos *cuttings* e na lama, devido à alta volatilidade dos mesmos que, por causa disso, eram também perdidos durante a decomposição da amostra. Na Tabela 2 as concentrações mais altas encontradas são expressas como Max., as mínimas, como Min. e as médias, como Med. Assim sendo, MD 1 refere-se às amostras coletadas na expedição feita antes da perfuração do poço, enquanto que MD 2 e MD 3 referem-se às expedições feitas há *cerca de* dois meses e um ano após a perfuração, respectivamente. Na Tabela 2 pode ser observado que a concentração de Ba aumentou notavelmente, conforme esperado, devido à contribuição da barita (BaSO_4). Este aumento pode ser notado nos dados referentes à segunda expedição (MD 2), o qual se mantém na terceira (MD 3). Entretanto, o aumento das concentrações dos demais elementos não é notável.

Tabela 1. Concentrações dos elementos nos *cuttings* e na lama utilizados na perfuração do poço de petróleo. As concentrações de Fe e Al são expressas em % (m/m) e as dos demais elementos em $\mu\text{g g}^{-1}$; 1% = $10,000 \mu\text{g g}^{-1}$.

Amostra	Concentração										
	Al*	Fe*	Mn	Zn	Co	Cr	Cu	Ni	Pb	V	Ba*
Cutting/Lama 1	6,84	3,46	454	84,0	11,7	34,7	122	16,4	7,52	77,1	1,87
Cutting/Lama 2	6,18	3,44	224	162	7,73	62,0	217	18,9	14,3	83,7	2,65
Cutting/Lama 3	2,95	0,46	64,8	132	13,2	8,3	12,0	4,27	18,1	6,21	3,14
Cutting/Lama 4	6,66	3,71	186	165	10,3	68,9	114	22,6	6,29	81,5	0,72
Cutting/Lama 5	3,69	2,27	166	48,0	4,79	43,4	39,5	17,7	3,91	35,7	1,08
Cutting/Lama 6	3,21	1,02	77,9	145	5,81	18,0	111	18,8	6,53	1,65	3,10
Cutting/Lama 7	7,28	4,02	260	273	16,1	59,2	114	23,0	8,22	83,3	3,10
Lama Sintética 1	0,08	0,11	27,4	19,7	20,0	17,6	70,2	15,0	14,6	<0,8	4,99
Lama Sintética 2	0,54	0,38	76,3	103	35,7	28,7	98,6	17,8	10,1	6,10	5,11
Lama Sintética 3	0,84	0,42	91,5	62,1	29,7	27,4	183	6,50	17,8	9,60	3,77

Tabela 2. Concentrações dos elementos nas amostras de sedimento marinho σ = desvios padrão: n = 53 para MD 1 (amostras de 53 estações) e n = 54 para MD 2 e MD 3. MD 1, MD 2 e MD 3 indicam as amostras de sedimento coletadas nas expedições 1, 2 e 3, respectivamente. As concentrações de Fe e Al são expressas em % (m/m) e as dos demais elementos em $\mu\text{g g}^{-1}$; 1% = 10,000 $\mu\text{g g}^{-1}$.

	Concentração												
	Al*	As	Ba	Cd	Co	Cr	Cu	Fe*	Mn	Ni	Pb	V	Zn
MD 1													
Min.	2,09	18,20	135,0	0,010	6,76	40,10	13,00	2,16	551,0	24,30	17,10	66,10	61,40
Max.	3,97	33,30	282,0	0,44	9,22	73,90	19,90	4,09	1435	45,20	35,50	93,00	103,0
Med.	3,09	23,03	207,4	0,19	7,89	57,18	16,91	3,19	790,2	33,51	21,46	80,36	80,6
σ	0,44	3,17	36,50	0,090	0,53	8,23	1,28	0,44	205,0	3,44	2,69	5,85	9,13
MD 2													
Min.	1,18	17,60	228,0	0,11	4,05	35,70	13,30	1,18	304,0	19,90	14,70	59,70	49,10
Max.	5,46	48,10	4545	0,47	9,99	79,40	26,90	5,46	1515	46,70	34,60	110,0	105,0
Med.	3,03	25,82	670,4	0,27	7,84	64,26	19,78	3,03	737,1	31,05	21,97	78,72	70,86
σ	0,85	5,89	764,4	0,70	0,96	7,90	3,28	0,85	262,6	4,26	3,79	7,20	12,19
MD 3													
Min.	1,10	9,14	162,0	0,050	3,62	44,80	12,60	2,08	337,0	21,00	17,40	52,60	41,10
Max.	5,88	34,40	4610	0,44	10,63	74,60	24,80	4,45	1490	38,90	34,50	90,80	102,0
Med.	4,18	22,82	745,4	0,18	7,79	60,95	17,31	3,11	824,0	21,90	21,90	79,21	67,87
σ	0,88	5,23	853,9	0,090	1,34	6,16	2,56	0,52	274,1	4,07	3,31	7,08	15,60

Conclui-se que as atividades de perfuração de petróleo em águas oceânicas profundas, nas quais é usado NAF, não aumentam as concentrações de Fe, Al, Mn, Ni, Cr, V, Zn, As, Co, Pb, Cu, Hg e Cd. Verifica-se que, após um ano de perfuração, as concentrações destes elementos no sedimento encontram-se nos níveis iniciais, ou seja, similares àquelas determinadas antes das atividades de perfuração. Conforme esperado, a nítida exceção é o Ba, cuja concentração elevou-se em algumas estações, se comparadas às apresentadas inicialmente, mesmo após um ano da atividade na região envolvida.

5. Agradecimentos

Agradecimentos ao programa CTPETRO, IBP e CNPq.

6. Referências

- BREUER E, STEVENSON A.G., HOWE J.A., CARROLL J., SHIMMIEL D. G.B. Drill cutting accumulation in the Northern and Central North Sea: a review of environmental interactions and chemical fate. *Marine Pollution Bulletin* v. 48, p. 12-25, 2004.
- DELVIGNE G.A.L. Laboratory investigations on the fate and physicochemical properties of drill cuttings after discharge into the sea. in: the physical and biological effects of processed oily drill cuttings. E&P Forum Report no. 2.61/202, p. 16-24, 1996.
- MELTON H.R., SMITH J.P., MARTIN C.R., NEDWED T.J., MAIRS, H.L., RAUGHT D.L. Offshore discharge of drilling fluids and cuttings - a scientific perspective on public policy cuttings. Boletim do Instituto Brasileiro do Petróleo. in: Rio oil & Gas Expo and Conference. IBP 44900, p. 1-13, 2000.
- POZEBON D., MARTINS P. Marine Sediment Analysis using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *At. Spectrosc.* v.23, p.111-118, 2002.
- POZEBON D., LIMA E. C., MAIA S. M., FACHEL J.M.G. Heavy metal contribution of non-aqueous fluids used in offshore oil drilling. *Fuel*, v. 84, 53-61, 2005.
- REZENDE C.E., LACERDA L.D., OVALLE A.R.C. The effect of an oil drilling operation on the trace metal concentrations in offshore bottom sediments of the Campos Basin oil field, SE Brazil, *Marine Pollution Bulletin* v. 44, p. 680-684, 2002.
- SMITH B.M. Offshore Operators Committee Mud and Produced Water Discharge Model, Report and User Guide. Exxon Production Research Company, 1999.
- U.S. EPA. Environmental Assessment of Final Effluent Guidelines and Standards for Synthetic-Based Drilling Fluids and other Non-Aqueous Drilling Fluids in the Oil and Gas Extraction Point Source Category. EPA-821-B-00-014, 2000.