

**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

---

## **PERFIL DOS HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS E POLIAROMÁTICOS NA COMPOSIÇÃO DE FLUIDOS NÃO-AQUOSOS (NAFs) USADOS EM PERFURAÇÃO EXPLORATÓRIA MARÍTIMA E OS EFEITOS NOS SEDIMENTOS DO FUNDO OCEÂNICO**

Maria do Carmo Ruaro Peralba<sup>1</sup>, Tânia Mara Pizzolato<sup>1</sup>, João Henrique Z. dos Santos<sup>1</sup>, Simone Barrinuovo<sup>1</sup>, Anai Loreiro dos Santos<sup>1</sup>, Jandyra Fachel<sup>2</sup>, Fernando Pulgatti<sup>2</sup>, Elírio Toldo Junior<sup>3</sup>, Ricardo Ayup<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Instituto de Química – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Av. Bento Gonçalves, 9500, Bairro Agronomia, Porto Alegre, RS. mcarmo@iq.ufrgs.br

<sup>2</sup> Instituto de Matemática — Universidade Federal do Rio Grande do Sul

<sup>3</sup> Instituto de Geociências — Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**Resumo** — Atividades de perfuração e exploração de poços petrolíferos em águas marinhas rasas e profundas têm crescido intensivamente nas últimas décadas. A utilização de fluidos de perfuração a base de água (WBFs) ou de fluidos não-aquosos (NAFs), ou mesmo de ambos, é dependente das condições de perfuração dos poços. Os impactos causados pela atividade de perfuração, quando da utilização de ambos os tipos de fluidos, são resultantes da geração de filmes de fluidos residuais (*waste fluids*) que revestem cascalhos de perfuração (*drill cuttings*) descartados no mar, preocupação constante nos órgãos governamentais de manutenção e preservação do meio ambiente. De modo a monitorar as mudanças nos sedimentos de fundo oceânico ocasionadas pelo descarte do cascalho de um poço situado em águas profundas na Bacia de Campos, utilizando NAF como fluido de perfuração, foram determinados os perfis dos hidrocarbonetos (alifáticos e poliaromáticos) constituintes do NAF, em três situações: antes, após 30 e 365 dias da perfuração do poço. A análise revelou que houve, após um mês da perfuração, um leve impacto dos hidrocarbonetos alifáticos constituintes do NAF nos sedimentos do fundo oceânico, e que os mesmos tendem a voltar aos níveis de *background* ao longo de 12 meses, fato não observado para os hidrocarbonetos poliaromáticos, os quais não sofreram variações significativas em suas concentrações.

Palavras-Chave: Águas profundas; Hidrocarbonetos; Poliaromáticos

**Abstract** — Drilling activities and oil wells exploratory activities in shallow and deep waters have intensively grown in the past decades. The use of water based drilling fluids (WBFs) or non-aqueous fluids (NAFs), or even both, depend of drilling conditions. The environmental impact caused by drilling activities results from the generation of waste fluids and drill cuttings and constitutes a major concern of official agencies of environment protection. In order to monitor environment changes caused by the drilling of oil wells using NAF, the profile of the hydrocarbons components of the fluids (aliphatic and aromatic) was determined in three different steps: before, 30 and 365 days after drilling. The analysis revealed that 30 days after the drilling a slight impact of aliphatic hydrocarbons occurs in the sediment of the seabed, just around the well, which tend to normal background levels within 12 months. This behavior was not observed for polyaromatic hydrocarbons which presented no significant change in their concentrations.

Keywords: Deep Waters, Hydrocarbons, Polyaromatics

## 1. Introdução

Atividades de perfuração de poços em águas marítimas rasas e profundas para exploração e produção de petróleo têm crescido intensivamente nas últimas décadas. A utilização de fluidos de perfuração à base de água (WBFs) ou de fluidos não-aquosos (NAFs), ou mesmo de ambos, dependendo das condições de perfuração dos poços, têm sido usada extensivamente pelas empresas de petróleo. Os impactos causados no meio ambiente pela atividade de perfuração, quando da utilização de ambos os tipos de fluidos, são resultantes da geração de cascalhos de perfuração (*drill cuttings*) e fluidos residuais (*waste fluids*), que são a preocupação constante nos órgãos governamentais de manutenção e preservação do meio ambiente. O NAF consiste de um fluido-base orgânico, baritina, água doce ou salgada e aditivos especiais (Melton et al., 2000). Fluidos a base de óleo mineral de baixa toxicidade, óleos minerais altamente refinados e fluidos sintéticos (ésteres, parafinas e oleofinas) têm sido usados como fluido base. Estes fluidos são geralmente pouco tóxicos, devido, em parte, à redução dos compostos aromáticos (<0,001%) (OGP, 2003) além de serem menos persistentes no meio ambiente. De modo a monitorar as mudanças no meio ambiente ocasionadas pelas atividades de perfuração utilizando NAFs, foram analisados os perfis dos hidrocarbonetos alifáticos e poliaromáticos antes e após a perfuração de um poço na Bacia de Campos, no Bloco BC-9, operado pela Unocal, a 900m de profundidade. O monitoramento deste poço constou da 1ª. Parte do MAPEM, projeto de pesquisa desenvolvido na UFRGS, com apoio da indústria de petróleo, através do IBP e financiamento da FINEP, com recursos do CTPETRO.

## 2. Metodologia

Foi estabelecido uma malha amostral de 54 estações no fundo oceânico em torno do poço para coleta de sedimentos. Destas, 48 foram localizadas dentro de um raio de 500 metros (50, 100, 150, 300 e 500) em relação à cabeça do poço, e 6 estações em raio de 2500m (denominadas estações de referência). As amostras analisadas foram coletadas de testemunhos de *box corer*, com espátulas devidamente descontaminadas e transferidas para frascos de vidro, preservadas com HCl concentrado e mantidas a  $-4^{\circ}\text{C}$  até a análise. 30 g de sedimento misturado com 5-10 g de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anidro e fortificado com os compostos deuterados (*"surrogate"*) de concentração conhecida, para testar a eficiência de extração, foi extraído com diclorometano num Soxhlet por 12 h, usando cartucho pré-extraído. O extrato concentrado em evaporador rotatório foi passado por uma coluna de cobre ativado e submetido a fracionamento por cromatografia líquida preparativa em coluna de sílica para a obtenção das frações alifática e aromática. À fração alifática realizada a análise por cromatografia a gás (coluna 5% fenil 95% dimetilpolisiloxano - 30m x 0.25mm x 0.25 $\mu\text{m}$ ), com detector de ionização na chama. A fração aromática foi analisada por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas, utilizando-se a técnica de monitoramento do íon seletivo e impacto eletrônico de 70 eV para a ionização, baseado nas metodologias EPA 82705.

Amostras do fluido de perfuração também foram analisadas, seguindo a mesma metodologia aplicada para os sedimentos.

## 3. Resultados e Discussão

Na figura 1 estão apresentados os cromatogramas referentes a: **(A)** perfil típico dos hidrocarbonetos alifáticos do fluido de perfuração de base sintética (NAF); **(B)** perfil típico de hidrocarbonetos (HC) alifáticos presentes na amostra no. 05 de sedimentos do fundo marinho do cruzeiro 1, similar às demais amostras deste cruzeiro. **(C)** e **(D)** perfil dos hidrocarbonetos alifáticos da amostra da estação 5 dos cruzeiros 2 (MD2) e 3 (MD3), respectivamente. Pode ser observado que o perfil do NAF tem contribuição predominante dos n-lineares na faixa de  $\text{n-C}_{14}$  a  $\text{n-C}_{18}$ . Já a figura 1B, apresenta perfil dos n-lineares da faixa de  $\text{n-C}_{14}$  a  $\text{n-C}_{35}$ , com predominância dos n-lineares ímpares sobre os pares, indicando contribuição de vegetais superiores. De modo a facilitar o estudo, foi denominado de fração leve a faixa dos n-lineares do intervalo  $\text{n-C}_{14}$  a  $\text{n-C}_{20}$  e de fração pesada a faixa de  $\text{n-C}_{21}$  a  $\text{n-C}_{35}$ . A figura 1C mostra uma alteração com relação ao cromatograma 1B. Pode-se verificar que o mesmo é semelhante ao cromatograma da 1A, indicando que esta alteração é resultado do efeito do NAF. Observa-se também, que a proporção desta fração frente à fração mais pesada é extremamente alta. No terceiro cruzeiro, verifica-se que o perfil desta amostra (**1D**), ainda apresenta os lineares de  $\text{C}_{14}$  ao  $\text{C}_{18}$  como predominante, porém com significativa redução na proporção entre as duas frações, indicando uma recuperação do meio.

A Figura 2, mostra a evolução temporal da média da soma dos lineares e sua correspondente mistura complexa não resolvida (UCM+LIN), para as faixas leve e pesada, bem como o total dos hidrocarbonetos de petróleo (TPH), nos três cruzeiros, para as amostras de referência (2500m) e as do raio até 500m. Observando a figura, pode-se verificar que o TPH tem o mesmo comportamento que a soma UCM+LIN da faixa leve, para o caso das amostras até 500 m, o que demonstra que esta é a faixa de hidrocarbonetos que determina o comportamento do TPH, uma vez que a faixa dos pesados (Fig 2B), não apresentou variação positiva, além de mostrar um comportamento similar para ambos conjuntos de estações, as localizadas até 500m e as de referência (2500m). Este fato reforça a hipótese de ser o fluido de perfuração o responsável por este comportamento. As amostras das estações de referência (2500 m), não mostraram nenhuma variação significativa para todas as variáveis estudadas, UCM+LIN da faixa leve, UCM+LIN da faixa pesada

e TPH. Cabe salientar, que apesar de o TPH apresentar um acréscimo do primeiro para o segundo cruzeiro, o terceiro cruzeiro mostra uma tendência de retorno ao valor original, somado ao fato de ter sido um acréscimo extremamente reduzido nas amostras até 500m.

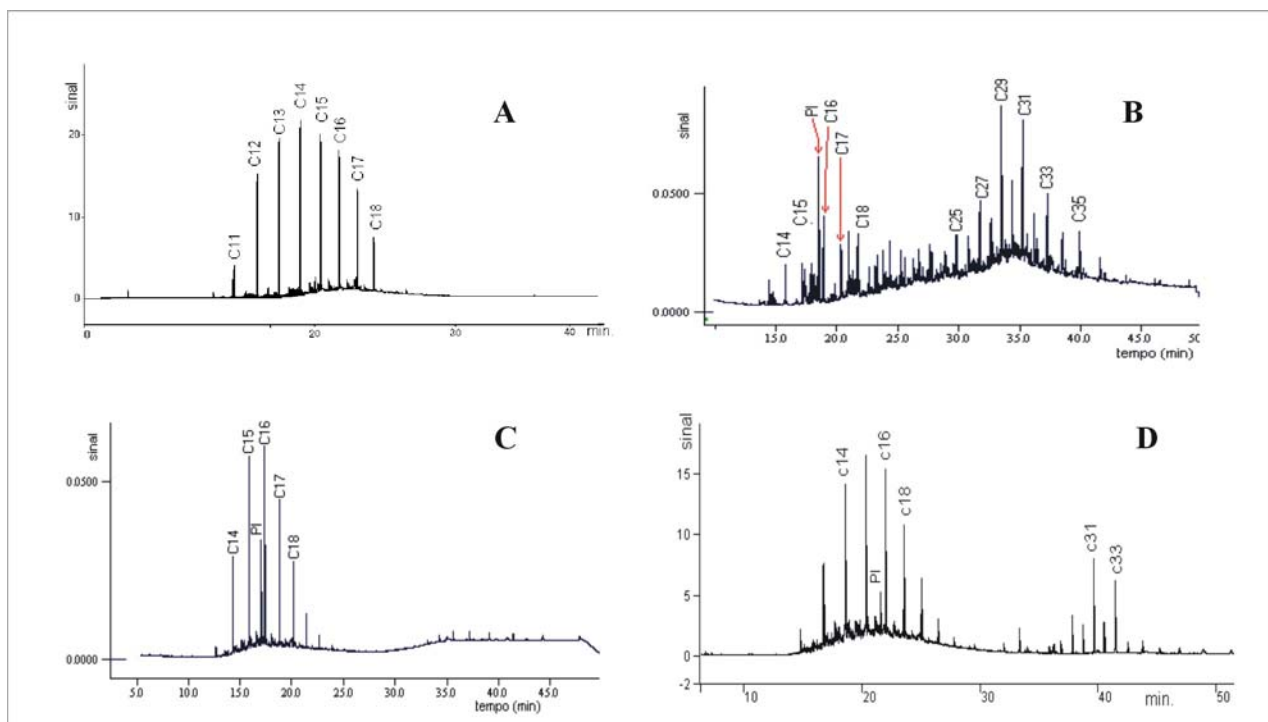


Figura 1 - Cromatogramas: (A) perfil típico dos hidrocarbonetos alifáticos do fluido de perfuração de base sintética (NAF); (B) perfil típico de hidrocarbonetos (HC) alifáticos presentes na amostra da estação 05 do sedimento marinho do cruzeiro 1; (C) perfil dos hidrocarbonetos alifáticos da amostra da estação 5 do cruzeiro 2; (D), perfil dos hidrocarbonetos alifáticos da amostra da estação 5 do cruzeiro 3.

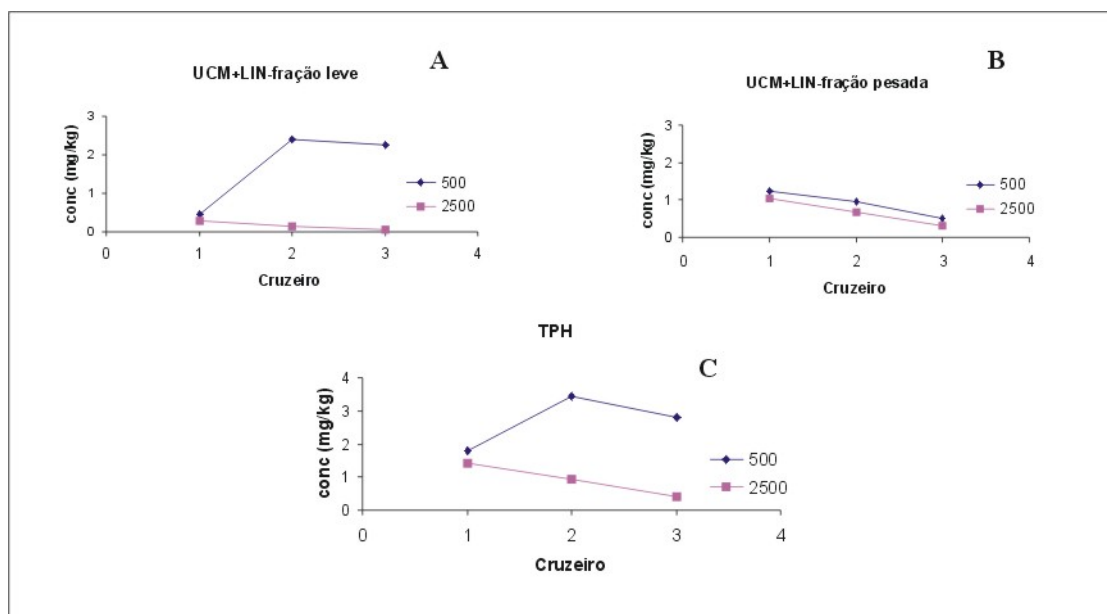


Figura 2 – Perfil da evolução temporal nos três cruzeiros: (A) da média da soma dos lineares e mistura complexa não resolvida (UCM+LIN) da faixa leve; (B) da média da soma dos lineares e mistura complexa não resolvida (UCM+LIN) da faixa pesada; (C) do total dos hidrocarbonetos de petróleo (TPH).

A figura 3, apresenta a soma das concentrações dos 16 HPAs analisados na fração aromática dos sedimentos coletados nos três cruzeiros realizados. Pode-se observar que o perfil do comportamento dos HPAs foi semelhante para as amostras do raio de 500m e de 2500m (amostras de referência), havendo um leve acréscimo, não significativo, no segundo cruzeiro e declínio no terceiro, indicando uma variação natural do meio. As análises revelaram que não houve impacto de hidrocarbonetos aromáticos no meio ambiente nas atividades de perfuração.

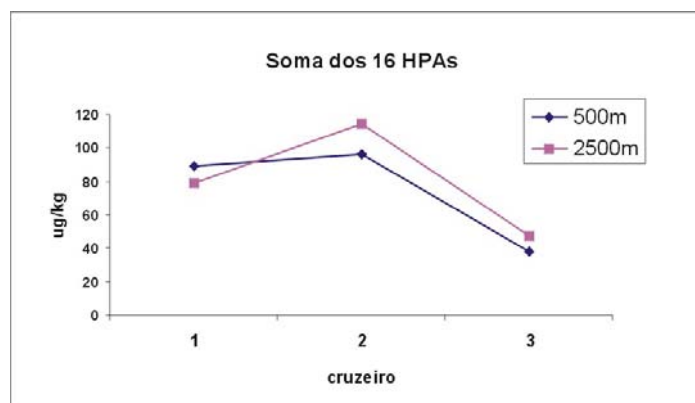


Figura 3 - Evolução temporal da soma dos hidrocarbonetos aromáticos, em  $\mu\text{g kg}^{-1}$ , nos três cruzeiros oceanográficos (MD1, MD2, MD3). Amostras no raio de 50 a 500 metros e amostras de referência a 2500m. Médias das concentrações dos elementos, considerando-se todas as estações coletadas ( $n = 53$  para MD1 e MD2 e  $n = 54$  para MD3).

#### 4. Conclusões

A análise dos hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos encontrados nos sedimentos de fundo oceânico coletados nos três cruzeiros realizados no Projeto MAPEM mostrou que passados doze meses da perfuração não houve impacto significativo de hidrocarbonetos pelo uso dos fluidos de base não-aquosa (NAF) nas atividades de perfuração de poço em águas profundas no Bloco BC-9, na Bacia de Campos..

#### 5. Agradecimentos

A FINEP, pelo financiamento do projeto e aos demais participantes do MAPEM pelas frutíferas discussões e contribuições.

#### 6. Referências

- 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 on public policy. Boletim do Instituto Brasileiro do Petróleo – Rio Oil & Gas Expo and Conference. IBPP44900, 1-13, 2000.
- OGP – International Association of Oil and Gas Producers. Environmental aspects of the use and disposal of non-aqueous drilling fluids associated with offshore oil and gas operations. Report 342, 104 p, 2003.