

6º CONGRESSO BRASILEIRO DE PESQUISA E DESENVOLVIMENTO EM PETRÓLEO E GÁS



TÍTULO DO TRABALHO:

Determinação Potenciométrica de Iodeto para Utilização como Traçador de Reservatórios de Petróleo

AUTORES:

Flávia Carvalho de Souza, Davi Augusto Izidro da Silva, Maria Aparecida de Melo e Eliane D'Elia.

INSTITUIÇÃO:

Departamento de Química Inorgânica, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro

Este Trabalho foi preparado para apresentação no 6º Congresso Brasileiro de Pesquisa e Desenvolvimento em Petróleo e Gás- 6º PDPETRO, realizado pela a Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás-ABPG, no período de 09 a 13 de outubro de 2011, em Florianópolis-SC. Esse Trabalho foi selecionado pelo Comitê Científico do evento para apresentação, seguindo as informações contidas no documento submetido pelo(s) autor(es). O conteúdo do Trabalho, como apresentado, não foi revisado pela ABPG. Os organizadores não irão traduzir ou corrigir os textos recebidos. O material conforme, apresentado, não necessariamente reflete as opiniões da Associação Brasileira de P&D em Petróleo e Gás. O(s) autor(es) tem conhecimento e aprovação de que este Trabalho seja publicado nos Anais do 6ºPDPETRO.

Determinação Potenciométrica de Iodeto para Utilização como Traçador de Reservatórios de Petróleo

Abstract

To improve the oil recovery processes, techniques that allow reaching a more knowledge of the displacement profile of the fluid of injection between the injector and producing wells are very important. The main form to study the characteristics of the transport of injected fluids is the addition of tracers to the injection flow. This procedure is capable to acquire information of great importance, as the oil route during the extraction phase or the amount of present oil as immovable phase in a reservoir, which is called Residual Oil Saturation. The tracers most used are radioactive and present problems of radiological protection. The use of iodide as plotting chemistry, in substitution to the radioactive one, allows the accomplishment of a deepened study of the reservoir, without problems of ambient contamination. Therefore the development of analytical methodologies with low limits of detention is very important to make possible the use of not isotopic chemical tracers in studies of profile of injected fluid displacement. The objective of this work is to investigate a sensible and fast electroanalytical method for determination of iodide traces in produced waters, in order to make possible the study of injected fluid displacement profile with not isotopic chemical tracers. The potentiometric methodology studied used the glassy carbon electrode modified with [salophen Co (III)]⁺.

Introdução

O petróleo encontra-se na natureza acumulado em rochas porosas denominadas reservatórios. Os fluidos impregnados nos poros dessas rochas (gás natural, hidrocarbonetos e água) estão sob um grau de pressão, que depende diretamente da sua profundidade.

A perfuração de um poço cria um caminho para que a pressão do reservatório impulse naturalmente os fluidos para a superfície. Isto porque os poros das rochas presentes no reservatório estão interconectados em todos os sentidos, possibilitando o deslocamento destes fluidos para o poço perfurado. Este estágio do processo de produção é chamado recuperação primária e contribui para produção de 25% do petróleo armazenado na formação. Os restantes 75% permanecem inseridos nos poros e fissuras das rochas.

A produção primária de uma formação decresce ao longo do tempo, devido à diminuição da pressão da formação. Para aumentar a produção, diferentes fluidos, principalmente água, são injetados artificialmente em poços denominados injetores para forçar o petróleo remanescente a emergir em outros poços chamados produtores que estão interconectados aos poços injetores. Esta técnica, conhecida como recuperação secundária, pode chegar a contribuir com a produção de até 50% do petróleo contido na formação e também é empregada para reservatórios com baixas pressões internas.

Para aprimorar os processos de recuperação, existem técnicas que permitem alcançar um conhecimento mais preciso do perfil de deslocamento do fluido de injeção entre os poços injetores e produtores. A principal forma de estudar as características do transporte dos fluidos injetados é a adição de traçadores ao fluxo de injeção. Este procedimento é capaz de adquirir informações de grande importância, como o caminho percorrido pelo petróleo durante a fase de extração ou a quantidade de óleo presente como fase imóvel em um reservatório, que é denominada saturação de óleo residual.

Os traçadores podem ser classificados em duas categorias: traçadores naturais e artificiais (os químicos não isotópicos, os corantes fluorescentes e os radioativos). Os naturais são traçadores que já estão presentes no meio onde é realizado o estudo, podendo ser inclusive proveniente de um acidente e, dessa forma, não apresentam custo financeiro por já existirem no meio. Os artificiais são normalmente empregados no estudo de pequenas regiões ou em ensaios de curta e média duração, sendo a injeção do traçador feita de forma intencional e controlada.

Os traçadores mais utilizados para estudo no meio ambiente e nas aplicações industriais são os traçadores radioativos, apesar de apresentarem problemas de proteção radiológica, pois é necessário manter os níveis de contaminação ambiental de acordo com a legislação. Uma excelente alternativa ao uso do traçador radioativo seriam os traçadores químicos não isotópicos, mas para viabilizar seu uso em estudos de perfil de deslocamento de fluidos injetados seria necessário o desenvolvimento de metodologias analíticas com baixos limites de detecção.

Os traçadores químicos não isotópicos propostos para estudos hidrogeológicos são: sais de tiocianato, brometo e iodeto. Dentre os traçadores citados, o iodeto de potássio (KI) é o proposto neste trabalho, por ser barato; não ser tóxico na concentração usada; não sofrer alteração durante a interação com as rochas e por apresentar uma alta solubilidade (cerca de 1.2 kg L^{-1}) em águas geladas.

Este trabalho, portanto, tem como objetivo estudar métodos quantitativos para determinação de iodeto em amostras de águas de injeção produzidas por meio da eletroquímica. A metodologia potenciométrica estudada utilizou eletrodo de carbono vítreo eletrodepositado com [salofen-Co(III)]⁺.

Metodologia

A técnica potenciométrica para a quantificação de iodeto em água do mar foi estudada utilizando um eletrodo de carbono vítreo de 3 mm de diâmetro com o complexo de [salofen-Co(III)]⁺ eletrodepositado. Para modificação da superfície do eletrodo carbono vítreo foi necessário realizar uma eletrodeposição por cronoamperometria em uma solução 5 mmol L^{-1} do complexo [Salophen-Co (II)] em acetonitrila contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 como eletrólito de suporte.

Para determinar o potencial adequado para a deposição do complexo [salofen Co (III)]⁺ foi necessário realizar uma voltametria cíclica de $-1,8$ a $0,8 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$ em uma solução contendo o complexo [Salophen-Co (II)] em acetonitrila com $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 no intuito de verificar o potencial de oxidação do complexo [Salophen-Co (II)] a [salofen Co (III)]⁺.

Para construir uma curva de calibração usando o eletrodo de carbono vítreo modificado com [salofen Co (III)]⁺ foram realizadas medidas de potencial do eletrodo de trabalho modificado imerso em soluções de 30 g L^{-1} de cloreto de sódio contendo diferentes concentrações do padrão de iodeto de potássio e os valores obtidos foram correlacionados com o logaritmo das concentrações molares de iodeto.

Resultados e Discussão

O potencial para a deposição do [salofen Co (III)]⁺ foi de $0,3 \text{ V}_{\text{Ag/AgCl}}$, potencial este adequado para a oxidação do [salofen Co (II)] a [salofen Co (III)]⁺, conforme mostra o voltamograma cíclico realizado em uma solução de [Salophen-Co (II)] em acetonitrila contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 , apresentado na Figura 1.

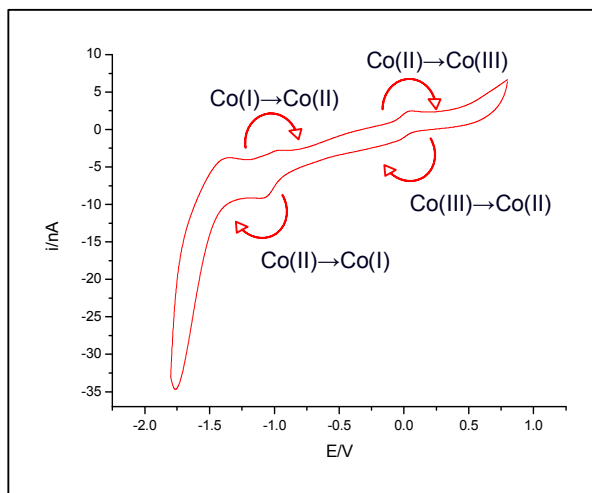


Figura 1: Voltamograma cíclico obtido para o complexo [Salophen-Co (II)] em acetonitrila contendo $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de LiClO_4 .

Ao determinar o potencial adequado para realizar a eletrodeposição do complexo [salofen-Co(III)]⁺ por meio da oxidação do complexo [salofen Co (II)], a superfície do eletrodo foi modificada por cronoamperometria, conforme mostra a Figura 2.

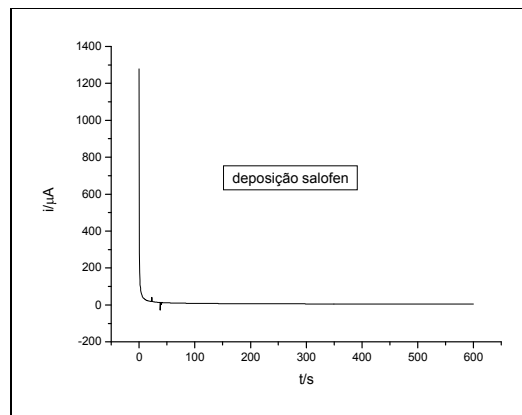


Figura 2: Curva amperométrica da deposição do complexo de [salofen-Co(III)]⁺ na superfície do eletrodo de carbono vítreo.

A presença do complexo na superfície do eletrodo de carbono vítreo foi constatada por meio de uma lupa de 4x de aumento, onde verifica-se uma coloração azul, como mostra a Figura 3.

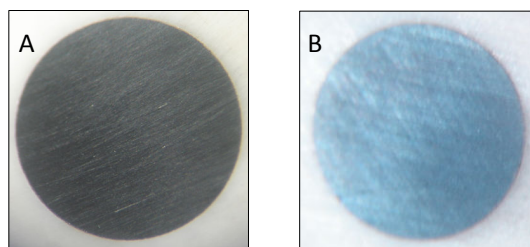


Figura 3: Eletrodo de carbono vítreo antes (A) e depois (B) da eletrodeposição do complexo de [salofen-Co(III)]⁺.

Para quantificar o iodeto por meio da potenciometria utilizando eletrodo de carbono vítreo modificado com [Salofen Co(III)]⁺ medidas do potencial deste eletrodo imerso em solução de cloreto de sódio 30 g L⁻¹ contendo diferentes concentrações do padrão de iodeto foram realizadas cujos foram utilizados na construção da curva de calibração, conforme mostra a Figura 4.

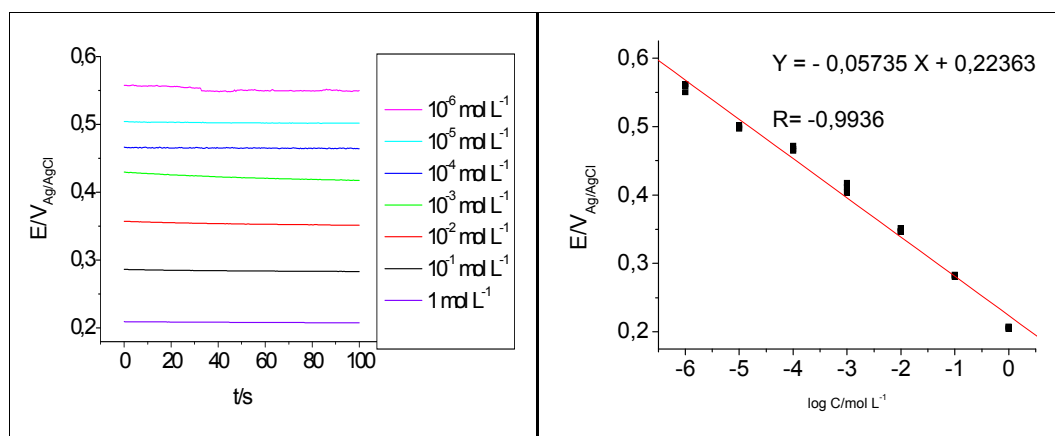
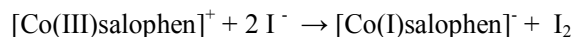


Figura 4: Curvas potenciométricas obtidas com eletrodo de carbono vítreo eletrodepositado com [Co(III)salophen]⁺ para diferentes concentrações de iodeto (A) e sua respectiva curva de calibração (B).

A resposta potenciométrica do eletrodo modificado pode ser relacionada com a oxidação autocatalítica de iodeto a iodo pelo complexo [Co (III) salophen]⁺ que se reduz a [Co (I) salophen]⁻.



O eletrodo de carbono vítreo eletrodepositado com [Co(III)salophen]⁺ mostrou ser um excelente sensor para quantificar iodeto uma vez que a metodologia seguiu o comportamento Nernstiano, obtendo-se como coeficiente angular 57,4 mV/década, valor este próximo ao teórico de 59,2 mV/década.

A metodologia de quantificação de iodeto mostrou-se linear na faixa de concentração estudada, com coeficiente de correlação de 0,9936. Além disso, esta metodologia pode ser utilizada para traços de iodeto, uma vez que apresenta um limite de detecção de 10^{-6} mol L⁻¹, que corresponde a 127 ppb de iodeto.

Conclusões

As análises de determinação de iodeto, realizadas por meio da potenciometria, usando eletrodo de carbono vítreo eletrodepositado com [salofen-Co(III)]⁺, mostraram-se apropriadas para uma faixa concentração de iodeto de 1 mol L⁻¹ a 10^{-6} mol L⁻¹, seguindo o comportamento Nernstiano com

coeficiente angular 57,4 mV/década. A metodologia mostrou-se linear com um coeficiente de correlação linear igual a 0,9936.

Agradecimentos

F. C. de Souza gostaria de agradecer à Agência Nacional do petróleo (ANP) pela bolsa de doutorado. Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Petrobras pelo suporte financeiro.

Referências Bibliográficas

1. BJØRNSTAD, T AND MAGGIO, G. E., Radiotracer technology as applied to interwell communication in oil fields, Manuscript for publication in IAEA Technical Report Series: "Radiotracers and Sealed Sources Application in Industry" September 2000.
2. DIAS, C.M. Técnicas de integração reduzida para simulação de problemas não Lineares de Transporte pelo método de elementos finitos. Tese de Doutorado em Engenharia Civil – Universidade Federal do Rio de Janeiro, RJ, 2001.
3. PAULO, J. M., ROCHA, Z., MOREIRA, R. M. Rn-222 para determinação da saturação de óleo residual em reservatórios de petróleo. In: 3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, Salvador. Anais do 3o Congresso Brasileiro de P&D em Petróleo e Gás, 2005.
4. RAMOS, V. S. Uso das Técnicas de Radiotraçadores e de contagem total em medidas de vazão de sistemas abertos. Dissertação de Mestrado em Ciências Nuclear – COPPE – Universidade Federal do Rio de Janeiro, R.J., 2006.
5. MARTÍNEZ, V., GARCÍA, N., ANTIGÜEDAD, I., ALONSO, R. M., JIMÉNEZ, R. M., Journal of Chromatography A, v. 1032, p. 237–242, 2004.
6. YEBRA, M.C., CESPÓN, R.M.; Anal. Chim. Acta; 405, 191, 2000.
7. TUCKER, H.L., FLACK, R.W.; J. Chromatogr. A; 804, 131, 1998.
8. DUDOIT, A., PERGANTIS, S.A.; J. Anal. At. Spectrom.; 16, 575, 2001.
9. ITO, K.; J. Chromatogr. A; 830, 211, 1999.
10. LI, H. B., CHEN, F., XU, X. R.; J. Chromatogr. A; 918, 335, 2001.
11. ITO, K., ICHIHARA, T., ZHUO, H., KUMAMOTO, K., TIMERBAEV, A. R., HIROKAWA, T.; Anal. Chim. Acta; 497, 67, 2003.
12. TOMČÍK, P., BUSTIN, D.; Fresenius J Anal Chem; 371, 2001.
13. AGUIAR, M. A. S., BERBIGÃO, P. N., MORI, V.; Ecl. Quím.; 2, 31, 2006.