

2

Importância da água associada aos reservatórios de petróleo

2.1.

Aspectos geoquímicos

A água é, sem dúvida, um abundante fluido produzido ou envolvido no processo de extração petrolífera. Ela é diversamente designada, dependendo de sua origem, localização, salinidade, concentração e origem de vários constituintes dissolvidos.

Uma das designações é a **água conata** que, pela própria acepção da palavra, tem sido tradicionalmente usada para denominar a água de origem continental ou marítima, que está associada aos interstícios de uma rocha sedimentar, desde a época de deposição desta rocha e que é alterada quimicamente pelos processos diagenéticos (American Geological Institute, 1976; Associação Profissional dos Geólogos de Pernambuco, 2003). Por essas razões, ela é também conhecida como **água fóssil** (Collins, 1975; Associação Profissional dos Geólogos de Pernambuco, 2003). Ela recebe, também, as denominações de **água de formação** (Associação Profissional dos Geólogos de Pernambuco, 2003; American Geological Institute, 1976) e **água intersticial** (Calhoun JR, 1960; McGraw-Hill, 1978). Entretanto, para alguns (Society of petrophysicists & well log analyst, 2004) esta sinonímia é incorreta. A divergência ocorre provavelmente, pois é considerada água de formação ou intersticial, a água que ocupa os volumes porosos ou os interstícios de uma rocha, mas, não necessariamente, desde a sua origem. As águas conatas têm sido definida como as águas que foram removidas do ciclo hidrológico por soterramento em sedimentos (Dickey & Soto, 1974) por longos períodos do tempo geológico. Elas podem ser remanescentes da antiga água do oceano, mas com sua composição química muito alterada. Normalmente, elas são pobres em bicarbonato e sulfato e muito mais salinas do que a água do mar. A salinidade para muitas águas aumenta com a profundidade e com a idade.

A água conata também é definida como a água que está adsorvida nos grãos minerais de uma rocha reservatório e não é produzida com óleo ou gás (American Geological Institute, 1976). Na prática, essa definição nem sempre é adotada, visto que alguns profissionais da área usam o termo água conata para se referir à água existente nos mesmos poros que retêm o óleo e é produzida junto com ele em alguns reservatórios (Calhoun JR, 1960). Outros utilizam o termo água conata, para significar qualquer água que, originalmente, existia no reservatório e assim diferenciá-la da água injetada, que é utilizada para a recuperação secundária do óleo (Calhoun JR, 1960).

O **aquífero** (Ziegler et al., 2001), por sua vez, é a zona saturada em água, que fica localizada abaixo do contato óleo-água. Essa água é produzida em virtude de seus movimentos dentro da parte saturada em óleo.

A **água injetada** (Thomas, 2001) é a água do mar usada em explorações petrolíferas em alto mar, com o objetivo de manter a pressão do reservatório suficientemente alta, permitindo a elevação do petróleo do poço até a superfície. Esse processo é conhecido como recuperação secundária do óleo.

A **água produzida** é a oriunda da mistura da água injetada com a água originalmente presente no próprio reservatório (água conata + água do aquífero).

A palavra conata foi usada pela primeira vez em 1908 por Lane e Gordon (*apud* Kharaka et al., 2003) para designar a água intersticial que estava depositada com os sedimentos. Segundo eles, a água conata é uma água do mar de composição química inalterada, aprisionada nos espaços porosos de um basalto Proterozóico tipo almofada (*pillow* basalto), desde o tempo da extrusão sobre o solo do oceano. Os processos de compactação das rochas e de diagênese mineral resultam na expulsão de grandes quantidades de água dos sedimentos e na sua movimentação para fora dos depósitos em direção às rochas mais permeáveis. Por essa razão, é muito improvável que a água atualmente presente em qualquer poro, seja a mesma que lá estava, quando as partículas que a circundam foram depositadas. Desta forma, White (1957) redefiniu água conata como água fóssil por estar fora do contato com a atmosfera por um considerável período do tempo geológico. A água conata pode ser distinguida da **água meteórica**, que penetrou nas rochas em tempos geologicamente recentes e da **água juvenil**, que é proveniente do interior da crosta terrestre e nunca entrou em contato com a atmosfera.

Webb & Kuhn (2004) resumem, por sua vez, que água de formação pode ser considerada um termo coletivo para muitos tipos diferentes de água de subsuperfície que podem ser co-produzidas com óleo e gás, incluindo: água do aquífero, zona de transição, água conata, água dissolvida na fase de hidrocarbonetos, aquífero, além da água ligada quimicamente. Para esta classificação, segundo esses autores:

- Zona de transição: é a interface entre um aquífero e uma acumulação de hidrocarboneto, na qual os fluidos nos poros da camada de rocha vão percorrer toda a água até a região altamente saturada de óleo (saturação de água residual), dependendo das pressões capilares e da altura acima do nível de água livre. A zona de transição pode ser relativamente larga para reservatórios com baixa permeabilidade.

- Água dissolvida na fase de hidrocarbonetos: nas típicas condições do reservatório, a água é solúvel tanto no gás quanto no óleo. Em consequência das mudanças da pressão e da temperatura durante a produção de hidrocarbonetos, a água pode condensar ou evaporar. Isso pode alterar a concentração dos sais em amostras de água produzida e a composição de água no reservatório.

- **Aquífero:** é uma formação geológica de natureza relativamente impermeável e semiconfinante, que transmite água com velocidade muito menor que a de um aquífero (Figura 1). Em termos de produção de hidrocarbonetos impede ou dificulta o deslocamento do fluido. Um aquífero é normalmente saturado com água e os hidrocarbonetos não são capazes de impregnar a camada de baixa permeabilidade (por exemplo: argila). O lento movimento da água, ao longo do tempo geológico entre um aquífero e um aquífero, pode ser significativo para determinar a evolução da água de formação associada com a produção de óleo e gás.

- Água ligada quimicamente: muitos minerais associados com a camada de rochas podem assumir estruturas que incorporam moléculas de água. Ao longo do tempo geológico, o mineral pode sofrer uma transformação pela liberação ou absorção de água. Um exemplo é o sulfato de cálcio que pode ser inicialmente depositado como gipsita ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) e transformado posteriormente como anidrita (CaSO_4), liberando água que dilui a água de formação associada.

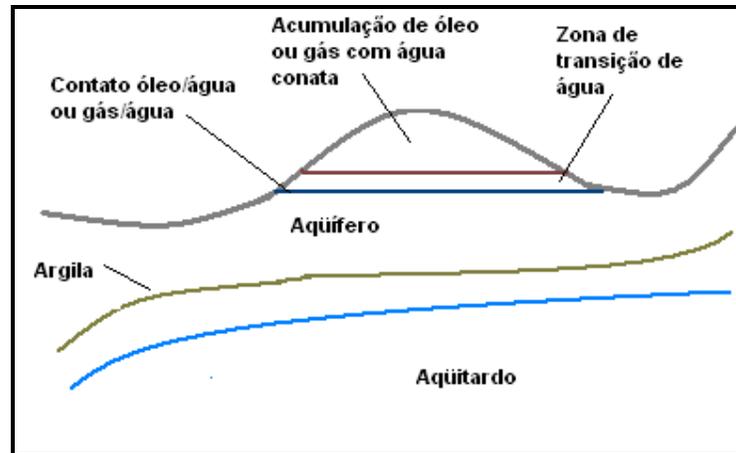


Figura 1: Esquema de localização de diferentes águas de formação segundo Webb & Kuhn (2004).

Webb & Kuhn, no seu conceito amplo de água de formação, enfatizam que essa água pode ser descrita em termos de elemento, íon, composição molecular e isotópica, além de propriedades físicas, apresentando consideráveis variações em relação a todos estes parâmetros.

- Íons maiores: Na, Ca, K, Sr, Mg, Ba, Cl⁻, SO₄²⁻, HCO₃⁻
- Íons menores: Li, Fe, Zn, Si, B, Mn, Pb, F⁻, etc.
- Gases dissolvidos: CO₂, H₂S, CH₄, C₂H₆, etc.
- Compostos orgânicos: ácidos graxos (RCOOH), hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAHS), benzeno, tolueno, etil benzeno, xileno (BETX), naftenatos, etc.
- Propriedades físicas normalmente determinadas: resistividade (Rw), sólidos dissolvidos totais (SDT), densidade, viscosidade, etc.
- Razões isotópicas: ⁸⁷Sr/⁸⁶Sr, ¹⁸O/¹⁶O, ³⁴S/³²S, ²H/¹H, etc.

Sobre a amostragem, Collins (1975) frisou que as águas associadas ao petróleo estão sujeitas às forças que promovem a mistura, porém este fato não exclui a necessidade de ser dada muita atenção à coleta de amostra. A composição de certo corpo de água de subsuperfície, localizado no interior de um aquífero, pode não ser uniforme. A composição dessas águas geralmente muda com a profundidade e também lateralmente no mesmo aquífero. As mudanças podem ocorrer pela intrusão de outras águas ou trocas efetuadas com o aquífero. Dessa forma é difícil obter uma

amostra representativa de um dado corpo de água de subsuperfície, porque qualquer amostra é uma parte muito pequena em relação à massa total, que pode variar amplamente em composição. Com o objetivo de se delinearem as características de composição da massa total é necessário, geralmente, obter e analisar várias amostras. Se possível, os pontos de amostragem devem ser selecionados de modo a cobrir ampla parte da bacia geológica produtora de óleo. A disponibilidade de dados de uma determinada fonte aumenta em muito o valor de uma amostra. Para fins de monitoramento, amostras podem ser coletadas do mesmo ponto, em intervalos suficientemente frequentes, que não produzam mudanças importantes na qualidade entre os períodos amostrados. A mudança na composição pode ocorrer em função da mudança na taxa de velocidade do movimento da água ou da infiltração de outras águas. Collins (1975) reportou estas mudanças na composição das águas associadas ao óleo, conforme indica a Tabela 1.

Tabela 1: Mudanças na composição das águas associadas ao petróleo (mg L^{-1}), segundo Collins (1975).

Constituinte	Poço 1		Poço 2		Poço3	
	1947	1957	1947	1957	1956	1959
Na e K	29.062	25.000	46.038	45.924	1.491	856
Mg	1.100	1.200	2.011	2.200	30	2
Ca	5.900	5.500	14.200	14.400	60	10
HCO_3^-	34	12	24	12	600	1.800
SO_4^{2-}	14	50	3	52	200	0
Cl^-	58.500	51.800	102.100	102.800	2.000	300
SDT	94.610	83.562	164.376	165.388	4.381	2.968

SDT = sólidos dissolvidos totais (mg L^{-1})

Considerando-se as incertezas nas determinações analíticas, as concentrações dos poços 1 e 2 mantiveram-se praticamente inalteradas. A água do poço 3 sugere a intrusão de água de outras fontes, em virtude da expressiva alteração verificada nas concentrações.

Em 1969, segundo Wallace (*apud* Collins, 1975), algumas águas associadas ao óleo tornam-se mais diluídas quando o óleo passa a ser produzido. Essa diminuição nas concentrações pode ser resultante da movimentação de águas diluídas, originárias da compactação de jazidas de argilas próximas ao reservatório de petróleo, quando a pressão diminui em função da remoção contínua de óleo e salmoura.

As variações na composição dessas águas podem fornecer informações úteis para a compreensão dos processos de migração do petróleo. Com a interpretação de tais mudanças à luz da geologia e da história geológica da área, é possível, algumas vezes, identificar as rotas prováveis de fluxo e direção da água fóssil (Kharaka, 2003). Os fatores que a controlam podem também ter influenciado a migração do óleo no passado, ou seja, água e óleo podem ter fluído ao longo das mesmas vias e na mesma direção. Assim, as informações obtidas da interpretação regional da composição da água podem ajudar a limitar os modelos de migração do óleo e auxiliar na localização da prospecção.

As variações na composição da água retratam a falta de tempo para ocorrer a homogeneização da mistura por advecção e/ou difusão. Essas variações podem ter sido em decorrência de recentes ou atuais reações água-rocha ou influxo de fluidos, mantendo estas diferenças. Outros possíveis fatores são: pequenas diferenças de pressão que reduzem o fluxo advectivo; baixa permeabilidade e região somente de óleo ou rocha com grande volume e porosidade, contendo grande volume de fluido que precisa ser misturado. Dentro das possibilidades de explicação para as alterações nas concentrações, uma delas seria a variação na permeabilidade do reservatório. Uma importante fonte de dados para este estudo é a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ determinada na análise do sal residual (vide item 2.3). Essa análise apresenta, como principal vantagem sobre os traçadores artificiais, o fato de tal informação ser disponibilizada antes do processo de entrada da água de injeção no poço (*water breakthrough*). Com objetivo de descrever o reservatório, outra opção mais fácil, entretanto menos informativa, é baseada na composição química e físico-química das águas produzidas.

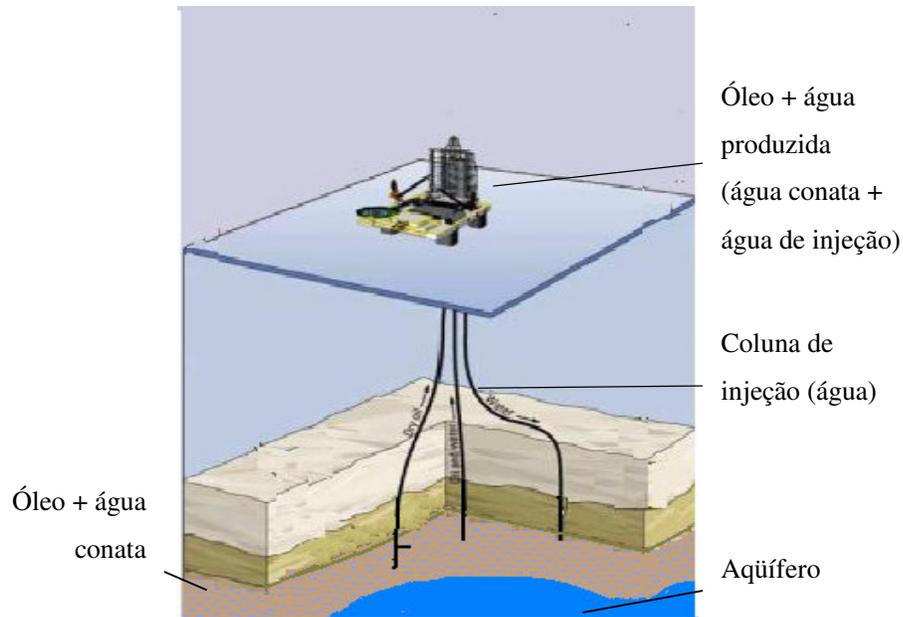


Figura 2: Esquema de alguns tipos de água na exploração petrolífera *off-shore* (alto mar), adaptado de Schlumberger, 2000.

2.2. Aspectos relativos à exploração petrolífera

Atualmente, o Brasil é um dos vinte maiores produtores mundiais de petróleo, sendo que mais de 50% de sua produção é originária dos campos em alto mar, a profundidades superiores a 1.000 m de lâmina d'água na Bacia de Campos. Alguns desses campos como Roncador, Albacora Leste e o complexo Marlim, que compreende três campos de águas profundas, são todos considerados gigantes (Bezerra et al., 2003).

Em junho de 2002, a produção de óleo da Bacia de Campos era de 1.100.000 barris por dia, enquanto a injeção de água do mar para essa produção era de 1.300.000 barris por dia. Para a produção de 2.200.000 barris diários de óleo esperados em 2007/8, serão necessários 3.300.000 barris de água injetada. Como a composição das águas de formação é extremamente variável entre diferentes formações, ou mesmo entre diferentes poços da mesma formação, é indispensável um bom planejamento para a produção. É necessário um monitoramento em cada reservatório, visando prevenir a formação de incrustações nas colunas de produção, causadas pelo depósito de sais insolúveis, que se formam pela incompatibilidade da água de formação (com elevadas concentrações dos íons Ca^{2+} , Ba^{2+} e Sr^{2+}) e a água

injetada, normalmente contendo altos teores do íon sulfato (Figura 3). As obstruções, assim formadas podem reduzir substancialmente a produção de petróleo e causar enormes prejuízos ao processo extrativo. Outros constituintes também indesejáveis por aumentar o potencial de incrustações são, por exemplo: Pb, Zn, Fe, CO₂, H₂S.



ESCALA 1:4

Figura 3: Depósito de sais insolúveis (incrustações, *scale*) em coluna de produção (fotografia cedida pelo CENPES/Petrobras).

O conhecimento da composição química da água conata é também fundamental para a determinação da saturação inicial da água no reservatório e para caracterizar o reservatório, visto que variações de composição podem indicar a extensão do reservatório ou a região ligada a um aquífero sob um campo. Ou seja, o conhecimento das variações nas concentrações da água pode ser útil para identificar a zona de produção de água de um determinado poço, reconhecer mistura de águas de formação e determinar a contribuição de diferentes zonas no poço para o total da água produzida (McCartney, 2006). Somando-se a isso, tais informações contribuem para ajudar na avaliação do potencial de incrustação dos poços e nas decisões para sua remediação.

A própria composição química das incrustações também poderia dar informações a respeito das composições químicas das águas conatas, uma vez que componentes delas foram precipitadas e/ou co-precipitados durante a formação do sólido. Em estudo sobre a composição química das incrustações oriundas da produção de petróleo na Bacia de Campos, Cruz (2002) observou que 75% da massa desses depósitos salinos são de sulfato de bário e estrôncio e, apenas, 11% de carbonato de cálcio. Foram ainda identificados: carbonatos de bário, estrôncio e magnésio, óxido férrico, sílica e sulfato de alumínio. Os elementos traços estáveis não foram reportados neste trabalho.

O rádio é também um elemento do Grupo IIA e a química de seus sais é similar à observada em outros elementos do grupo: cálcio, bário e estrôncio. Conseqüentemente, os elementos desse grupo irão precipitar facilmente com sulfatos e carbonatos. Dessa forma, além do inconveniente da queda de produção, as incrustações à base dos sulfatos de bário e estrôncio podem promover a pré-concentração de Ra-226 e Ra-228, que pertencem à cadeia de decaimento que se inicia com U-238 e Th-232, respectivamente. Esse material radioativo de tempo de meia vida longa (Ra-226: 1600 anos), denominado freqüentemente, TENORM (*Technologically-Enhanced Naturally Occurring Radioactive Material*), se não controlado, pode gerar riscos ao ser humano e ao ambiente circundante (Pontedeiro, 2006; Cruz, 2002; Smith, 1987).

2.2.1. Resistividade da água no poço

Nas atividades e estudos que visam definir as potencialidades qualitativas e quantitativas de produção de óleo de um poço, o conhecimento da real salinidade do meio é imprescindível para se definir S_w (saturação de água), usada na Lei de Archie (Hearst, 2000). A quantidade de óleo em um reservatório está ligada à saturação de água na zona de transição (óleo/água) e na zona de óleo.

A água presente no reservatório contém alto teor de sais dissolvidos, cujos íons dissociados são capazes de conduzir corrente elétrica ao migrarem através do fluido sob influência de um campo elétrico. Dessa forma, uma única espécie iônica com n_i íons pode gerar uma densidade de corrente J_i (A/cm^2) (Hearst et al., 2000),

que depende da valência z_i (elétrons por íon), e , da carga eletrônica (coulombs por elétron) e da velocidade de transferência da carga v_i (cm por segundo), ou seja:

$$J_i = n_i z_i e v_i$$

A mobilidade iônica \underline{v} é a razão da velocidade v para o campo elétrico \underline{E} (Volts por centímetro). A fração de corrente gerada por uma espécie torna-se:

$$J_i = n_i z_i e v_i E$$

Geralmente, a densidade iônica (n_i) é expressa em termos de concentração c_i (mols por litro) e da constante de Faraday ($F = 96.500$ Coulomb por mol), isto é:

$$n_i = c_i F/e$$

A expressão da densidade de corrente J_i pode ser reescrita como:

$$J_i = c_i F z_i v_i E$$

Em muitos materiais, a densidade de corrente J (A/m^2) gerada é diretamente proporcional ao gradiente do campo elétrico \underline{E} (V/m) aplicado e à condutividade, \underline{C} (Siemens por metro) de acordo com a expressão:

$$J = CE$$

Dessa forma, pode-se expressar a condutividade de uma única espécie iônica, como:

$$C_i = c_i F z_i v_i$$

Portanto, a condutividade C_i depende do produto das cargas iônicas por volume de solução ($c_i F z_i$) e a velocidade do íon por unidade de gradiente de voltagem (mobilidade, v_i). Em soluções diluídas, espera-se que a contribuição de cada espécie seja independente das outras. Então:

$$C = \sum C_i = \sum c_i F z_i v_i$$

Em baixas concentrações de sal, onde as interações íon-íon podem ser negligenciadas, a equação poderia relacionar a concentração (c_i) com a condutividade (\underline{C}):

$$C \sim \sum c_i z_i$$

Ou, na prática, onde \underline{M} é a massa molecular:

$$C \sim \sum c_i (\text{mg L}^{-1}) z_i / \sum M_i .$$

Se a concentração é expressa em termos de equivalente químico (meq):

$$C \sim \sum c_i \text{ (meq L}^{-1}\text{)}$$

Isso demonstra que a condutividade elétrica da água pode ser predita se sua composição é conhecida. Em uma primeira aproximação:

$$C \text{ (S/m)} \sim 0,01c_i \text{ (meq L}^{-1}\text{)}$$

Embora as expressões acima se refiram à condutividade (C), nos trabalhos geofísicos de perfilagem do poço, os dados gerados são expressos, geralmente, em termos de resistividade \underline{R} , onde:

$$R = 1/C$$

Assim, na aproximação acima, tem-se:

$$R(\Omega \text{ m}) = \frac{100}{c_i \text{ (meq L}^{-1}\text{)}}$$

Essa expressão fornece valores acurados de resistividade para soluções bem diluídas ($R > 100 \Omega \text{ m}$). Entretanto, tais aproximações não se aplicam às águas de formação devido à sua alta salinidade. Sabe-se que, em geral, as águas nos poros dos sedimentos marinhos tornam-se crescentemente salinas com a profundidade. Nos cálculos de resistividade dessas águas, os efeitos das espécies iônicas individuais devem ser considerados. Muitos autores têm obtido relações quase empíricas para as correções necessárias.

Nos reservatórios de águas profundas, cloreto de sódio (NaCl) é o sal predominante; por essa razão, as concentrações químicas da água são usualmente referenciadas às soluções desse sal para os fins de estudo de perfis dos poços.

2.2.2. Lei de Archie

Essa lei empírica relaciona a condutividade efetiva da rocha com sua porosidade (Φ). A porosidade é uma medida da quantidade de espaço (vazios) entre os grãos individuais em uma rocha. Ela é definida por:

$$\Phi = \frac{V_w + V_h}{V_t}$$

onde, V_w é o volume de água no volume total (V_t) da rocha e V_h representa todos os outros fluidos, excetuando-se a água, que preenchem os espaços porosos (Hearst, 2000). A porosidade é medida a partir de perfis elétricos realizados nos poços ou de ensaios de laboratório em amostras da rocha.

A saturação de água é uma medida da quantidade de espaço dos poros que está preenchida com água, ou seja:

$$S_w = \frac{V_w}{V_w + V_h}$$

Em uma região cheia de água, por exemplo, a resistividade é R_w e a porosidade é total (100%). Havendo presença de grãos da rocha (isolante) nessa região, a resistividade da mesma é R_o e aumenta proporcionalmente ao número de grãos, enquanto a porosidade diminui. A resistividade de uma rocha isenta de outros elementos condutivos, que não a água de formação, pode ser determinada através da seguinte relação:

$$R_o = \frac{aR_w}{\Phi^m}$$

Os coeficientes a (coeficiente de tortuosidade ou litológico) e m (coeficiente de cimentação) são parâmetros influenciados pela geometria porosa da rocha, que podem ser obtidos a partir de dados de laboratório, da experiência da área ou de perfis elétricos executados no poço. Pela expressão, observa-se que a resistividade de uma rocha (R_o) aumenta proporcionalmente com a resistividade da água (R_w) e inversamente com a quantidade de água contida em seus poros (Φ).

Na presença de gás e óleo nos poros da rocha, haverá um expressivo aumento na resistividade da rocha, devido ao poder isolante destes compostos. Assim, a resistividade R_t da rocha é função de R_o , pois diminuindo-se, por exemplo, a salinidade (S_w) da água contida na rocha, será aumentada R_t . A expressão final para R_t é chamada de Lei de Archie (Thomas, 2001):

$$R_t = \frac{aR_w}{\Phi^m S_w^n}$$

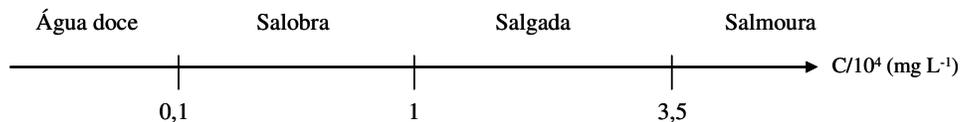
onde, n é o coeficiente ou o expoente de saturação. Na prática, se os dados de laboratório não estão disponíveis para uma formação em particular, usa-se o expoente 2 (dois) como valor de n .

Para a determinação da saturação de água em um reservatório é necessário conhecer R_w , Φ e R_t . O valor de R_w pode ser obtido através do perfil que mede o potencial espontâneo das rochas ou, preferencialmente, recuperar a água do reservatório e analisá-la quimicamente. A resistividade R_t pode ser obtida através de leituras diretas nos perfis elétricos convencionais ou indutivos. A porosidade (Φ) pode ser determinada através do perfil sônico, perfil de densidade ou perfil neutrônico.

Normalmente, a amostra de água é obtida próxima do contato óleo-água e assume-se, como o mesmo da zona de transição e da zona de óleo, o valor de R_w medido no aquífero. Tal fato nem sempre se verifica, e se a salinidade na zona de óleo for menor do que a do aquífero, o volume de hidrocarboneto será superestimado e vice-versa (McCartney, 2006).

2.2.3. Salinidade das águas associadas ao óleo

Com relação à salinidade das águas, as salmouras (*brine*) são classificadas como águas que apresentam uma salinidade maior do que a salinidade média da água do mar, isto é, maior do que 35.000 mg L^{-1} de sólidos dissolvidos totais (SDT). A maioria das águas associadas aos campos de óleo é considerada salmoura de acordo com esta definição. Segundo Kharaka (2003), os autores Davis (1964) e Carpenter et al. (1974) estabelecem que o limite inferior das salmouras seja de $100.000 \text{ mg L}^{-1}$ e, assim, poucas águas associadas ao óleo poderiam ser classificadas como tal. De um modo geral, Kharaka (2003) resumiu desta forma a classificação das águas segundo sua salinidade:



Coleman (1999), em artigo não publicado em periódico, apresentou análises de razões isotópicas ($^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{37}\text{Cl}/^{35}\text{Cl}$) da água produzida de vários poços

do mar do Norte (Forties Field), comparando sua salinidade com a água do mar e do aquífero correspondente. Nesse estudo, Coleman confrontou em particular, a composição de quantidades traços de água presentes na zona de óleo, que até hoje é considerada ter composição idêntica à do aquífero. No entanto, essas águas, após analisadas, podem apresentar composição diferente do aquífero, com menor salinidade, o que afeta as estimativas de potencial de incrustação (formação de sais insolúveis nas tubulações como, por exemplo, BaSO_4).

McCartney (2006) avaliou a variação espacial da salinidade na bacia de Michigan (Formação Salina), cujo total de sais dissolvidos pode variar de poucas centenas de mg/L até acima de 643 g L^{-1} .

2.3.

Técnicas experimentais para separação da água

O custo efetivo de um teste em uma formação é uma parte vital nas operações das indústrias de óleo e gás. Como as companhias produtoras são obrigadas, cada vez mais, a explorar reservas de alto custo e alto risco ambiental, os testes de formação (incluindo a amostra de calhas das rochas perfuradas ou amostragem de fluidos) assumem um importante papel no processo de tomada de decisão. A análise da água de formação pode ajudar nas decisões e reduzir as incertezas durante a fase de avaliação e desenvolvimento. Na etapa de produção, essa análise contribui para o gerenciamento do reservatório, do poço, das incrustações e da água produzida.

As amostras de águas são obtidas de diferentes formas ao longo dos trabalhos de avaliação da formação. A literatura disponibiliza uma infinidade de trabalhos relativos à análise química e isotópica das águas presentes nos reservatórios de óleo, com objetivos geoquímicos e/ou interesses ligados à exploração do campo de óleo. A maioria dessas publicações, entretanto, não descreve a forma de obtenção da amostra de água, mas apenas cita o ponto de amostragem. Dentre esses pontos, os mais comuns são: o separador água-óleo e a cabeça do poço (*wellhead*). Em geral, são mencionadas as preocupações com esses processos de amostragem, visto que nem sempre as contaminações podem ser descartadas, embora as coletas sejam realizadas, em geral, antes do recurso de injeção de água do poço, ou mesmo antes de tratamentos tais como: adição de inibidores de incrustação, desmulsificantes,

acidificantes ou introdução de água doce para dissolver sais precipitados próximos à perfuração do poço (Rittenhouse et al., 1969).

Outra forma de amostragem é o *Drill Stem Test - DST*, no qual as amostras são normalmente coletadas no fundo do poço através de amostradores descidos a cabo por dentro da coluna de teste. A pressão de fundo, na profundidade de amostragem, não deve ser menor do que a pressão de saturação de óleo, de modo que a amostra seja monofásica e idêntica ao fluido do reservatório (Thomas, 2001). Entretanto, sempre existe uma dúvida se as amostras coletadas através do *DST* são representativas da verdadeira água de formação do poço em teste. Isso porque, quando o amostrador é aberto, o fluido de perfuração (lama), o filtrado desse fluido, a água de formação diluída e talvez a água de formação entrem se este for deixado aberto tempo suficiente (Gatlin, 1960). São necessárias amostragens sucessivas e o acompanhamento da salinidade da água em cada ponto para se avaliar a representatividade da água de formação. Essa é considerada uma água de formação não diluída e razoavelmente representativa, a partir do ponto amostrado em que a salinidade (concentração do íon cloreto em mg L^{-1}) se mantém constante.

A testemunhagem é um processo pelo qual é obtida uma amostra real de rocha de subsuperfície (testemunho) com alterações mínimas nas propriedades naturais da rocha (Thomas, 2001). O testemunho é amostrado na zona de água (McCartney, 2006) (S_w) e, aproximadamente, 20-120 m acima do contato óleo/água. Uma das fontes de erro desse método é a possibilidade de perda de algum fluido. Nos procedimentos de amostragem, parte do fluido pode gotejar por pressão ou ser expelido na expansão do gás quando a amostra é trazida para a superfície. Em formações não totalmente consolidadas, uma “esponja” envolvendo o testemunho pode ser obtida, retendo assim os fluidos contatos. No laboratório, os fluidos são removidos das amostras por aquecimento e condensação e por destilação a vácuo. Podem-se medir os volumes recolhidos em tubos calibrados ou pesá-los por diferença, desde que se conheça a densidade dos fluidos. Para evitar a remoção de água estrutural (associada a zeólitas, argilas, oxihidratos, etc.), é necessário limitar a temperatura ($< 400\text{ }^\circ\text{C}$) e aumentá-la de forma gradual no aquecimento. O sal residual nessas amostras de testemunho (McCartney 2006) pode ser lixiviado após a adição de volumes conhecidos de água deionizada. A água deionizada é adicionada a um volume (massa) conhecido do testemunho desagregado previamente, agitada

depois por alguns minutos, para posteriormente, remover a lixívia e analisá-la. A composição da água de formação é calculada a partir do volume lixiviado, da composição, porosidade e saturação de água. Os testemunhos da zona de óleo podem ser usados para a determinação da resistividade da água. Para tanto, deve-se considerar que a água nas inclusões óleo/água da zona de óleo representa a água de formação, presente durante o preenchimento dos poros das rochas do reservatório com óleo. Essa quantidade mínima de água presente é denominada “água irreduzível”. As inclusões óleo/água na rocha são identificadas por método de fluorescência molecular em seções polidas do testemunho. A fase aquosa é congelada e, então, fundida. A temperatura de fusão registrada (abaixamento crioscópico) é usada no cálculo da resistividade da água (R_w). Outras técnicas para remoção da água do testemunho incluem o uso de s e a britagem da rocha seguida por filtragem de compressão.

Coleman e colaboradores (1989) publicaram os resultados obtidos na análise da água de formação que foi amostrada em testemunhos, contendo fluido de perfuração marcado, radioativamente, com trício (^3H). A utilização do trício como traçador teve a finalidade de verificar a possibilidade da contaminação da água de formação pelo fluido de perfuração. A Tabela 2 resume os resultados obtidos nos métodos por eles testados.

Como pode ser observado, a ultracentrifugação foi o método que forneceu o melhor resultado para separação e posterior análise química da água de formação. Nesse procedimento, as amostras de testemunho foram grosseiramente pulverizadas e a massa 25 gramas das mesmas foram centrifugadas 27.000 g (onde, g = aceleração da gravidade) por 24 horas. O fluido de perfuração obtido foi filtrado sob pressão de nitrogênio a 100 psi para produzir um filtrado claro. Esse método permitiu análise satisfatória de elementos maiores na água de formação, como Cl, Na, Ca, Sr, bem como as razões isotópicas de $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ e $^2\text{H}/^1\text{H}$. Porém, para os elementos menores (K, Ba e S) os resultados se mostraram menos reprodutíveis, em virtude da reação com componentes incompatíveis no fluido de perfuração. Além disso, a adição e análise de um isótopo radioativo, como o trício, aumenta o custo deste método e requer cuidados especiais no manuseio do(s) traçador(es).

Tabela 2: Métodos de extração e análise de água de formação amostrada em testemunhos de perfuração.

Procedimento prévio (e uso)	Procedimento subsequente	Sucesso
	Análise ^3H	Excelente
Destilação Dean and Stark (extração quantitativa de água)	Análise $\delta^2\text{D}$ e $\delta^{18}\text{O}$ (*)	Fraco
	Análise química a partir do testemunho lixiviado	Fraco
Ultracentrifugação (extração de água)	Teor de água	Não empregada.
	Análise ^3H	Excelente
	Análise $\delta^2\text{D}$ e $\delta^{18}\text{O}$	Excelente
Destilação (purificação da amostra para análise de $\delta^2\text{D}$ e $\delta^{18}\text{O}$)	Química	Excelente
	Análise ^3H	Excelente
	Análise $\delta^2\text{D}$ e $\delta^{18}\text{O}$	Excelente
	Análise química no resíduo	Boa

(*) Obs.: δ - Expressão para $\left[\frac{R_{\text{amostra}}}{R_{\text{padrão}}} - 1 \right] \times 1000$, onde R = razão do isótopo-traço em relação ao isótopo maior, como por exemplo, D/H. (D = ^3H).

A destilação “Dean and Stark” é usada para a remoção total da água do testemunho para a determinação de saturação da água (S_w), porém não permite a análise dos sais. Na lixiviação do testemunho seco com água destilada os sais podem ser recuperados com grau de sucesso muito variável.

Havendo perda ou problemas de qualidade na amostragem, as concentrações de um constituinte de certas águas podem ser obtidas por estimativa, baseado em modelo geoquímico (McCartney, 2006). Isso pode ser usado, quando se assume a existência de um equilíbrio termodinâmico parcial entre os constituintes da água de formação e minerais ou gases no reservatório. No método de estimativa, pressupõe-se que a água para o local de interesse seja a mesma que em outra parte do campo na mesma formação, ou em uma formação semelhante, ou mesmo em outro campo, na

mesma formação ou na formação diferente. Para a estimativa, se a temperatura e salinidade são conhecidas, assume-se que as composições estão variando de acordo com as correlações regionais (por exemplo, Cl e Sr; CO₂ e temperatura, etc.). O método baseado em estimativas requer um bom entendimento dos fatores que controlam as composições destas águas, a fim de assegurar que as incertezas nos resultados são compreendidas.

Em um simpósio (1999), Coleman propôs um novo método para determinação da água de formação presente em pequenas proporções (0,01%, em alguns casos até a faixa de 2%) junto do óleo amostrado no poço (*downhole*) ou na superfície. O autor denominou a água obtida dessa forma de “água da zona de óleo” (*oilzone water*). A água de formação retida nos menores espaços porosos ou em parte dos poros do reservatório, totalmente preenchidos de óleo, apresenta a saturação de água irreduzível (*irreducible water*); ou seja, essa água de tão retida não poderia ser produzida com o óleo, por apresentar o mínimo de capilaridade. As análises isotópicas utilizadas por Coleman comprovaram que essa água pode ser de fato produzida e carregada no óleo “seco” (o óleo pode conter acima de 2% de água). Coleman propôs, sem nenhum detalhamento das técnicas empregadas (Ziegler, 2001), esse método para análise da água conata (água da zona de óleo), no qual ela foi extraída do óleo pela mistura da amostra com uma quantidade conhecida de água. Essa mistura foi homogeneizada e assim obtida uma proporção maior da fase aquosa, que pôde ser separada numa fase discreta para posterior análise.

As águas associadas ao óleo devem ser submetidas a diferentes tipos de análise, algumas dependentes do local e da sua forma de obtenção. As análises mais comuns na superfície (McCartney, 2006) são: pH, densidade, resistividade da água e sólidos totais dissolvidos (SDT). Em geral, são determinados: Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba e Fe; quanto aos ânions, são reportados: cloreto, bicarbonato e sulfato. Também já foram publicados resultados sobre concentrações de B, Li, Pb, Zn, Br, SiO₂, de gases dissolvidos (CO₂, H₂S) e de ácidos orgânicos (acetato, propionato, butirato e valeriato), além dos indicadores isotópicos já mencionados. Como exemplos desses resultados podem ser citados: Rittenhouse et al. (1968), que analisou a composição dos elementos menores em 823 amostras de água de poços dos Estados Unidos e Canadá; Dickey e Soto (1974) com o estudo das águas associadas ao óleo do Texas e Oklahoma e Kharaka et al. (1987) com uma detalhada análise de amostras de seis

campos de óleo situados no Mississipi Central, caracterizadas pela alta concentração de metais.

As principais fontes de erro nessas análises são: mistura das águas de formação antes da amostragem, mudanças na pressão e temperatura da amostra, contaminação por fluido de perfuração ou fluidos de completação, interações com equipamento, contaminação cruzada, contaminação por água de injeção, problemas de preservação da amostra, análise inadequada ou inexata, ou má interpretação dos resultados (McCartney, 2006). Hitchon & Brulotte (1994) estabeleceram critérios de avaliação das análises da água de formação, apontando análises incorretas, baseadas nos constituintes determinados quimicamente, no método de produção e amostragem. De acordo com os critérios estabelecidos, das 141.000 análises de água de formação da bacia sedimentar do oeste do Canadá, 68,8 % das análises foram rejeitadas. Algumas análises químicas foram rejeitadas por uma variedade de razões, incluindo: análise incompleta ou com poucos dados, contaminações diversas, balanço iônico maior do que 15 %, $Mg \geq Ca$, $Fe > 100 \text{ mg L}^{-1}$, concentração negativa de Na (calculada pelo balanço iônico), íon CO_3^{2-} reportado, etc.

A relevância da determinação dos constituintes da água, que é produzida junto com óleo, é inquestionável. Ela (ou a interpretação de suas informações) será utilizada desde os estudos de avaliação e exploração até todos os processos de produção do poço (gerenciamento do reservatório, poço, água e prevenção das incrustações). As premissas nas quais se baseiam os dados atuais (composição do aquífero) estão se mostrando muitas vezes falhas, por isso, novos geoindicadores e métodos para determiná-los são altamente desejáveis.