



Heloisa Maria Fontenelle Teixeira

**Desenvolvimento e aplicação de metodologias para
caracterização multielementar de água conata em amostras
de petróleo**

Tese de Doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Dr. Norbert Miekeley

Rio de Janeiro
Julho de 2007

Heloisa Maria Fontenelle Teixeira

**Desenvolvimento e aplicação de metodologias para
caracterização multielementar de água conata em
amostras de petróleo**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção
do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em
Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão
Examinadora abaixo assinada.

Dr. Norbert Miekeley

Orientador

Departamento de Química - PUC-Rio

Dr. Anderson de Araújo Rocha

Instituto de Química - UFF

Dra. Francisca Ferreira do Rosário

CENPES - Petrobras

Dr. Ivo Küchler

Instituto de Química - UFF

Dr. José Marcus de Oliveira Godoy

Departamento de Química - PUC-Rio

Dr. Sambasiva Rao Patchineelam

Instituto de Química - UFF

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro

Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 24 julho de 2007

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Heloisa Maria Fontenelle Teixeira

Graduou-se em Licenciatura em Química (1982) e Química (1983) na Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ). Trabalha como professora de Química Analítica no CEFETEQ (antiga Escola Técnica Federal de Química do Rio de Janeiro), desde 1984.

Ficha Catalográfica

Teixeira, Heloisa Maria Fontenelle

Desenvolvimento e aplicação de metodologias para caracterização multielementar de água conata em amostras de petróleo / Heloisa Maria Fontenelle Teixeira; orientador: Norbert Miekeley. – 2007.

234 f: il; 30 cm

Tese (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. Água de formação. 3. Água conata. 4. Incrustação. 5. ICP OES. 6. ICP-MS. 7. Elementos traços. 8. Análise de petróleo. I. Miekeley, Norbert. II. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. III. Título.

CDD: 540

Aos meus pais,
Wood Fontenelle Rocha (*em memória*) e
Maria Rosália B. Fontenelle e
ao meu orgulho: Henrique.

Agradecimentos

Este trabalho é resultado de um grande esforço e só foi possível graças à ajuda direta ou indireta de muitas pessoas. Difícil é a tarefa de agradecer a todos que colaboraram para a sua realização. Talvez alguns não sejam mencionados, porém não significa que não tenham sido importantes.

Meus agradecimentos vão em especial:

Ao CEFETEQ e ao meu colega de equipe, Prof. José Carlos Marques Freitas, por colaborarem para o meu afastamento parcial, sem o qual este trabalho seria inviável.

Ao Prof. Norbert Miekeley, pelos conselhos valiosos, pelos conhecimentos transmitidos e pela amizade com que sempre se dispôs a me orientar.

Ao Dr. Ivo Küchler, pelo valioso auxílio no tratamento estatístico dos dados.

À Profa. Carmem Lúcia Porto da Silveira, pela disponibilização do Laboratório de Preparação de Amostras e do Laboratório de ICP OES.

Às Dras. Teresa Cristina da Fonseca e Maria Carmen Bezerra, ao Dr. Anderson Rocha e ao Dr. João Batista Ramalho do CENPES/Petrobras, pelo apoio recebido durante o decurso dos trabalhos.

À Dra Christiane Duyck, à Dra. Ana Cristina, ao Paulo, à Thainá e à Adriana, por toda a colaboração recebida.

Aos técnicos e amigos Maurício Dupin e Álvaro Pereira não só pela colaboração inestimável aos dados produzidos no trabalho, mas pela permanente boa vontade e bom humor.

A Ivaél Guedes Júnior, pelo grande auxílio nos trabalhos do laboratório.

A Noberto Justino de Lemos, que esteve sempre presente pronto para colaborar nas dificuldades práticas.

À Dra. Roberta Amorim, cuja amizade foi de grande valor nas fases mais difíceis.

Aos técnicos Henrique, Cláudia e Daniela e à professora Maria Isabel Pais da Silva que foram de grande ajuda em várias etapas do trabalho de laboratório.

Aos técnicos do Labáguas e ao professor José Marcus Godoy, pela presteza e atenção nos trabalhos iniciais de determinação de ânions.

Aos técnicos da Pensalab/Metrohm, Fábio Ferreira e Pedro Sertek, pela valiosa assessoria nos trabalhos de cromatografia iônica.

À PUC-Rio, pela concessão de bolsa isenção de pagamento.

Ao apoio financeiro do Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FNDCT)/CTPETRO/Petrobras (Projeto Água – Óleo) e da “Rede Temática em Gerenciamento de Águas no Segmento Produção de Petróleo”, (termo de Cooperação: 0050.0022723.06.4), que foi destinado aos laboratórios.

À banca examinadora, por dedicar ao meu trabalho horas de análise do texto e dos dados.

A todos os funcionários, professores do Departamento de Química e aos colegas de curso, pelos ótimos momentos de convivência.

Aos meus familiares, especialmente minha irmã Eliane, meus irmãos Fernando e Alexandre e minha cunhada Luceni, pela ajuda e estímulo.

A Deus, por tudo.

Resumo

Teixeira, Heloisa Maria Fontenelle; Miekeley, Norbert. **Desenvolvimento e aplicação de metodologias para caracterização multielementar de água conata em amostras de petróleo**. Rio de Janeiro, 2007. 234p. Tese de doutorado – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O conhecimento da composição química das águas conatas ou de formação é de grande relevância para a produção de petróleo. Atualmente, considera-se a salinidade da água amostrada no aquífero como representativa de todo o reservatório. Há, entretanto, comprovadas discordâncias e poucas informações sobre a composição química dessas águas. Isso pode levar à estimativa incorreta da reserva de um determinado reservatório, nas previsões de incrustação dos poços e, portanto, nas ações preventivas de elevado custo nos projetos de engenharia. Neste trabalho desenvolveu-se uma metodologia para extração e análise de água conata, a partir de amostras de petróleo. A metodologia se baseia na adição de quantidade conhecida de água sobre um determinado volume de óleo e recuperação dessa água, após separação, para posterior análise. Foram otimizados os parâmetros relevantes para a separação óleo-água, permitindo a recuperação quantitativa de águas associadas, mesmo em concentrações muito baixas ($< 0,5\%$). Estabelecidas as condições, a água extraída foi submetida à análise multielementar por ICP OES e ICP-MS. Os elementos menores e traços determinados apresentaram a seguinte faixa de concentração (em mg L^{-1}): Na: 1.880 – 63.794; K: 41,9 – 3.710; Li: 0,48 – 35; Mg: 15,2 – 991; Ca: 143 – 5.867; Sr: 1,12 – 676; Ba: $< 0,005$ – 243; B: $< 0,09$ – 149; Zn: $< 0,042$ – 76,2; Mn: $< 0,006$ – 4,02; Co: $< 0,085$ – 465. Os ânions foram determinados por cromatografia iônica, sendo cloreto ($4632 - 102.757 \text{ mg L}^{-1}$), brometo ($2,7 - 261 \text{ mg L}^{-1}$) e sulfato ($15,0 - 3.292 \text{ mg L}^{-1}$) os mais abundantes. Os ânions provenientes de ácidos orgânicos, formiato ($116 - 7.324 \text{ mg L}^{-1}$), acetato ($144 - 24.630 \text{ mg L}^{-1}$) e propionato ($34,3 - 4.891 \text{ mg L}^{-1}$), foram investigados também pela técnica de

cromatografia iônica em algumas amostras. Na grande maioria das águas extraídas, as concentrações desses cátions e ânions são ordens de grandeza mais altas do que as reportados para água do mar. O excelente balanço iônico calculado para a maioria das águas extraídas ($\leq 5\%$) reforçou a confiabilidade na qualidade analítica dos dados aqui apresentados. Foi otimizada também uma metodologia para pré-concentração de elementos do grupo das terras raras (ETR) através da co-precipitação com hidróxido férrico, a qual permitiu a determinação quantitativa de La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd e Dy nessas águas. O perfil normalizado de concentração desses elementos pelo padrão NASC (*North American Shale Composite*) mostrou anomalias muito diferentes de água do mar, indicando a potencialidade dos ETR para caracterização geoquímica de águas conatas e dos ambientes geológicos associados. Aperfeiçoou-se também uma metodologia para determinação de elementos menores e traços em petróleo por ICP OES e/ou ICP-MS com introdução de amostra em forma de microemulsão. Ela foi aplicada na análise de óleos e não permitiu apenas a sua caracterização elementar, mas também, um balanço de massa entre a amostra original de óleo e do seu extrato aquoso, o qual se mostrou satisfatório para a maioria das amostras analisadas. Uma vez introduzidas e validadas, as metodologias foram usadas para caracterização de amostras de óleo (e águas associadas), sendo a maior parte proveniente da Bacia de Campos (RJ). Com auxílio de gráficos de correlação, razões elementares e da análise de componentes principais (PCA) foi possível identificar grupos de amostras (águas e óleos) com características comuns (mesmo campo; maior ou menor intrusão de água do mar), mostrando a utilidade destas ferramentas neste e para futuros estudos.

Palavras-chave:

Água de formação, água conata, incrustação, ICP OES, ICP-MS, elementos traços, análise de petróleo.

Abstract

Teixeira, Heloisa Maria Fontenelle; Miekeley, Norbert. **Development and application of methodologies for the multielement characterization of connate waters in petroleum samples**. Rio de Janeiro, 2007. 234p. Doctoral Thesis – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Knowledge on the chemical composition of connate or formation waters is of great relevance in oil production. Presently, the salinity of water sampled from the aquifer is considered generally as being representative of the whole reservoir. This simplification and the few and contradictory results available on the composition of connate water may result in incorrect estimation of the oil production potential of a reservoir, and in the evaluation and use of the cost-intensive actions to prevent scale formation. In this work, a methodology for the extraction and analysis of connate waters from petroleum samples was developed. The extraction method is based on the addition of known quantities of water to the oil sample and its recovery, after phase separation, for subsequent analysis. Relevant experimental parameters were optimized allowing the quantitative separation of water, even when present in very low concentrations ($< 0.5\%$). Once established, the methodology was applied to extracted water samples, which were analyzed by ICP OES and ICP-MS. Minor and trace element content of these waters showed the following range of concentrations (in mg L^{-1}): Na: 1,880 – 63,794; K: 41.9 – 3,710; Li: 0.48 – 35; Mg: 15.2 – 991; Ca: 143 – 5,867; Sr: 1.12 – 676; Ba: < 0.005 – 243; B: < 0.09 – 149; Zn: < 0.042 – 76.2; Mn: < 0.006 – 4.02; Co: < 0.085 – 465. Concentrations of anions (same unit as before) were determined by ion chromatography, being chloride (4,632 – 102,757), bromide (2.7 – 261) and sulfate (15.0 – 3,292) the most abundant ones. Anions of organic acids (also in mg L^{-1}), such as formiate (116 – 7,324), acetate (144 – 24,630) and propionate (34.3 – 4,891) were also determined by ion chromatography in some samples. In most of the extracted water samples, the concentrations of cations and anions were orders of magnitude higher than reported for ocean water. The excellent ionic balance ($\leq 5\%$) calculated for most of the extracted waters reinforced our confidence on the

reliability of the here produced data. Additionally, a procedure for the pre-concentration of rare earth elements (REE) by coprecipitation with iron (III) hydroxide was developed, and which permitted the quantitative determination of La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd and Dy in these waters. Their normalized concentration profile against the NASC (North American Shale Composite) standard showed patterns very different from ocean water, indicating the potential of REE for the characterization connate waters and associated geological environments. A method for the determination of minor and trace elements in oil samples by ICP OES and ICP-MS, after sample preparation by emulsification, was also introduced and applied to the analyses oil samples, allowing the calculation of elemental mass balances between the original oil sample and its aqueous extract, which were satisfactory for most of the samples analyzed. Once established and validated, the methods and procedures were applied to oil samples, mainly for the Campos Basin (RJ). By means of correlation plots, elemental ratios and the Principal Component Analysis (PCA), different groups of waters and oils with common characteristics (same oil field; minor or major intrusion of water) could be identified showing the utility of these tools for this and further studies.

Keywords

Formation water, connate water, scale formation, ICP OES, ICP-MS, trace elements, petroleum analysis.

Sumário

1. Introdução e objetivos	25
2. Importância da água associada aos reservatórios de petróleo	29
2.1. Aspectos geoquímicos	29
2.2. Aspectos relativos à exploração petrolífera	35
2.2.1. Resistividade da água no poço	37
2.2.2. Lei de Archie	39
2.2.3. Salinidade das águas associadas ao óleo	41
2.3. Técnicas experimentais para separação da água	42
3. Materiais e métodos	48
3.1. Amostras utilizadas neste trabalho	48
3.1.1. Amostras de óleo bruto e suas características físico-químicas	48
3.2. Reagentes, soluções e outros materiais	50
3.3. Determinação de água no óleo	50
3.3.1. Determinações realizadas pelo CENPES	50
3.3.2. Estudos sobre distribuição da água na bombona de óleo, ao longo do tempo, após o processo de homogeneização	51
3.3.2.1. Titulação potenciométrica de Karl-Fischer	51
3.4. Separação água/óleo	52
3.4.1. Otimização de uma metodologia para a separação água/óleo	53
3.5. Determinação de metais na água	55
3.5.1. Técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	55
3.5.1.1. Curvas analíticas	59
3.5.1.1. Avaliação da metodologia analítica de extração da água (conata) do óleo bruto e determinação de fatores de recuperação de elementos pela técnica de ICP OES	60
3.5.2. Técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para determinação de metais	61

3.5.3. Pré-concentração e determinação dos elementos do grupo das Terras Raras (ETR)	63
3.6. Análise de ânions	65
3.6.1. Determinação dos ânions inorgânicos	65
3.6.2. Determinação de ânions orgânicos	69
3.7. Análise dos constituintes inorgânicos no óleo	70
3.7.1. Análise do óleo por decomposição ácida em microondas	71
3.7.2. Análise do óleo na forma de microemulsão	72
4. Resultados e discussões	77
4.1. Desenvolvimento de metodologia para separação água/óleo	77
4.1.1. Determinação de água no óleo	77
4.1.2. Estudos sobre a distribuição da água no bombona de óleo após o processo de homogeneização	79
4.1.3. Separação água/óleo	80
4.1.3.1. Homogeneização prévia do óleo no bombona	80
4.1.3.2. Escolha do extrator: água ou HNO_3 0,1 mol L ⁻¹	81
4.1.3.3. Escolha da temperatura de extração	81
4.1.3.4. Uso de desemulsificantes	82
4.1.3.5. Forma de agitação, tempo e velocidade máxima de homogeneização em cada tubo	83
4.1.3.6. Estabelecimento da proporção óleo/água para melhores rendimentos de extração	85
4.1.3.7. Velocidade de centrifugação	86
4.1.3.8. Número de extrações	86
4.2. Técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)	87
4.2.1. Curvas analíticas	87
4.2.2. Teste de avaliação da metodologia e determinação da água extraída pela técnica de ICP OES	90
4.2.3. Avaliação da metodologia pela técnica de ICP-MS	92
4.2.4. Comparação interlaboratorial	93

4.2.5. Repetitividade da metodologia de extração de água em função de replicatas de amostras de campo	94
4.3. Determinação de ânions por cromatografia iônica	95
4.3.1. Ânions inorgânicos	95
4.3.2. Ânions de ácidos orgânicos	97
4.4. Pré-concentração e análise dos elementos do grupo das Terras Raras (ETR)	99
4.4.1. Curvas analíticas	99
4.4.2. Otimização das condições da co-precipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$	101
4.5. Análise dos constituintes inorgânicos no óleo	107
4.5.1. Análise das amostras de óleo bruto após decomposição ácida oxidante assistida por microondas	107
4.5.1.1. Curvas analíticas	107
4.5.2. Análise do óleo na forma de microemulsão	110
4.5.2.1. Curvas analíticas	111
4.5.3. Avaliação das metodologias de análise dos constituintes inorgânicos do óleo	116
4.6. Caracterização química das águas associadas ao petróleo	119
4.6.1. Os elementos do grupo alcalino (IA):	126
4.6.2. Os elementos do grupo dos alcalino-terrosos (IIA):	129
4.6.3. Outros elementos, incluindo os do grupo das terras raras (ETR)	134
4.6.4. Determinação de ânions nas águas associadas ao óleo: balanço de carga	141
4.6.5. O sistema $\text{Ba} - \text{SO}_4$	145
4.6.6. Ânions orgânicos nas águas extraídas	149
4.7. Composição dos óleos: balanço de massas	151
4.8. Tratamento estatístico dos dados	155
4.8.1. Análise de componentes principais (ACP)	155
4.8.1.1. Aplicação da análise de componentes principais às amostras de água	156
4.8.1.2. Aplicação da análise de componentes principais às amostras de óleo	159

5. Conclusões	162
6. Referências bibliográficas	165
7. Glossário	176
8. Anexo I Balanços iônicos e constituintes determinados nas águas extraídas dos óleos	177
8.1. Anexo II - Balanço de massas para os elementos Mg, Ca, Sr e Ba em alíquotas de óleo extraídas	200
8.2. Anexo III - Constituintes dos óleos analisados	225
8.3. Anexo IV - Escores dos fatores da análise dos componentes principais das águas extraídas e das análises dos óleos	232
8.4. Anexo V – Valores das concentrações da água do mar utilizadas	234

Lista de tabelas

Tabela 1: Mudanças na composição das águas associadas ao petróleo (mg L ⁻¹), segundo Collins (1975).	33
Tabela 2: Métodos de extração e análise de água de formação amostrada em testemunhos de perfuração.	45
Tabela 3: Amostras de óleo com respectivos dados fornecidas pela Petrobras (*n = 1; **n = 3). (Observações: mesmo campo indicado pela mesma cor; mesmo poço indicado em negrito).	49
Tabela 4: Parâmetros de operação e elementos determinados pela técnica de ICP OES (I = linhas atômicas; II = linhas iônicas; PI = padrões internos utilizados para correção de interferências não espectrais).	58
Tabela 5: Método semiquantitativo (TotalQuant®) usado para análise de águas e óleos.	63
Tabela 6: Condições utilizadas para decomposição ácida do óleo bruto assistida por forno de microondas.	71
Tabela 7: Elementos, faixas de concentração, linhas analíticas [atômica (I) e iônica (II)] e modo de observação na análise de microemulsões do óleo pela técnica de ICP OES.	75
Tabela 8: Comparação dos teores de água no óleo por titulação Karl Fischer, antes de homogeneização do bombona (A: topo, B: centro, C: fundo) e em três replicatas após determinado período de homogeneização.	78
Tabela 9: Análise dos desemulsificantes Demtrol BR67 e Demtrol BR84 em concentração de 100 µL L ⁻¹). Determinações feitas por ICP-MS, empregando-se o método semiquantitativo TotalQuant® (valores médios, em µg L ⁻¹ , de 3 replicatas).	83
Tabela 10: Valores de concentração (em µg L ⁻¹) em um óleo teste, obtidos antes de se otimizar a forma de homogeneização dos tubos de extração.	84

Tabela 11: Comparação dos testes de 1ª extração (n = 4) do óleo B, usando 2 ou 3 agitações de 15 minutos. Concentrações médias em mg L ⁻¹ , técnica analítica utilizada: ICP OES.	85
Tabela 12: Comparação das concentrações médias (em mg L ⁻¹ , n = 4) obtidas na 2ª extração do óleo B, em relação à concentração total extraída. Técnica analítica utilizada: ICP OES.	87
Tabela 13: Parâmetros analíticos obtidos para a análise de água conata pela técnica de ICP OES: sensibilidade (S em cps/μg L ⁻¹), coeficiente de determinação (R ²), concentração equivalente ao branco (BEC), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ). Concentrações em μg L ⁻¹	90
Tabela 14: Recuperação de Cs ⁺ adicionado ao óleo S0405. Alguns outros elementos presentes na fase aquosa foram incluídos. Todas as concentrações em mg L ⁻¹ .	93
Tabela 15: Comparação entre metodologia convencional (LF) e nova técnica de extração (PUC-Rio) na determinação de água associada à fase oleosa [% = razão de recuperação PUC/LF x 100].	94
Tabela 16: Avaliação das amostras obtidas em um determinado poço, em curto intervalo de tempo, para avaliação da repetitividade da metodologia desenvolvida para extração da água conata. Concentrações dos elementos em mg L ⁻¹ .	95
Tabela 17: Valores de sensibilidade (S), linearidade (R ²) e limites “práticos” de quantificação obtidos na determinação de ânions por cromatografia iônica.	97
Tabela 18: Sensibilidades (S), coeficientes de determinação (R ²) de curvas analíticas e limites “práticos” de quantificação de ânions orgânicos determinados por cromatografia iônica.	99
Tabela 19: Valores de coeficiente angular (sensibilidade, S), coeficiente de determinação (R ²) das curvas analíticas, limite de detecção (LD) e quantificação (LQ) para determinação dos ETR, Y e Th. Concentrações em μg L ⁻¹ .	101

Tabela 20: Dados de recuperação de ETR e concentrações de outros elementos da matriz co-precipitados com 2 mg de Fe^{3+} , em diferentes valores de pH.	102
Tabela 21: Procedimentos adotados para o teste de co-precipitação de ETR, utilizando-se diferentes massas de Fe^{3+} , com adição de $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e repouso do precipitado em diferentes temperaturas de solução e sem lavagem do precipitado.	104
Tabela 22: Comparação dos valores de recuperação de alguns ETR, utilizando-se diferentes massas de Fe para a técnica de co-precipitação.	105
Tabela 23: Variação dos parâmetros experimentais para a co-precipitação dos ETR com 2 mg de Fe^{3+} .	106
Tabela 24: Recuperação de ETR em amostras fortificadas com $15 \mu\text{g L}^{-1}$ destes elementos após co-precipitação com 2 mg de Fe^{3+} .	106
Tabela 25: Parâmetros de desempenho analítico para análise de soluções resultantes das decomposições ácidas oxidantes de petróleo em sistema de microondas. Concentrações expressas em $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ^* em $\mu\text{g g}^{-1}$.	109
Tabela 26: Parâmetros analíticos da quantificação do petróleo por ICP OES via microemulsão: sensibilidade (S, em $\text{cps}/\mu\text{g L}^{-1}$), coeficiente de determinação (R^2), concentração equivalente ao branco (BEC), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ) e LQ^* do método. Concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$ e LQ^* em $\mu\text{g g}^{-1}$.	114
Tabela 27: Parâmetros analíticos da quantificação de alguns elementos do petróleo por microemulsão pela técnica de ICP-MS: sensibilidade (S, em $\text{cps}/\mu\text{g L}^{-1}$), coeficiente de determinação (R^2), concentração equivalente ao branco (BEC), limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ) Concentrações em $\mu\text{g L}^{-1}$. Limite de quantificação das amostras (LQ^*) em $\mu\text{g g}^{-1}$.	115

Tabela 28: Resultado de análise do MRC NIST 1634c por decomposição ácida assistida por microondas (n=3 e intervalo de confiança da média para p=0,05, segundo Student). Determinações realizadas por ICP OES e ICP-MS com calibração externa e padronização interna. Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$.	117
Tabela 29: Comparação entre os resultados obtidos na análise das microemulsões do MRC NIST1634c, com diferentes fatores de diluição, pelas técnicas de ICP OES e ICP-MS. Concentrações em $\mu\text{g g}^{-1}$.	117
Tabela 30: Análise das concentrações totais no óleo-teste (I/2006) por microemulsão, acompanhada de duas alíquotas do MRC NIST 1634c. Determinações feitas por ICP OES.	118
Tabela 31: Resultados da análise (total) do óleo-teste C pela técnica de ICP OES, após o tratamento com três metodologias diferentes. Média das concentrações (n = 4), em $\mu\text{g g}^{-1}$. HPA (<i>High Pressure Asher</i> , Anton Paar GmbH, Graz, Áustria).	118
Tabela 32: Concentração de elementos menores e traços, incluindo os ETR, determinados na água extraída do óleo ES e outros parâmetros de caracterização.	121
Tabela 33: Elementos menores e traços determinados na água do óleo K0305 por ICP OES e outros parâmetros de caracterização.	122
Tabela 34: Concentrações de elementos menores e traços na extração da água conata do óleo H0604 e outros parâmetros de caracterização.	123
Tabela 35: Concentrações médias de elementos menores e traços presentes na água extraída do óleo I0604 e outros parâmetros de caracterização.	124
Tabela 36: Valores médios das concentrações dos elementos menores e traços determinados na água extraída do óleo BA e outros parâmetros de caracterização.	125
Tabela 37: Razões iônicas Li/Cl (eq) x 1000 determinadas nas águas extraídas e comparadas à razão da água do mar.	128

Tabela 38: Razões iônicas Rb/Na ($\times 10^{-5}$) e Cs/Na ($\times 10^{-8}$) determinadas em algumas águas, comparadas às razões em água do mar.	128
Tabela 39: Sólidos totais dissolvidos (SDT), algumas razões iônicas e % H ₂ O (v/v) das águas extraídas dos óleos. Amostras próximas sombreadas: mesmo poço e datas de amostragem em ordem cronológica.	131
Tabela 40 Algumas razões iônicas obtidas das águas extraídas das amostras de óleo e da água do mar.	132
Tabela 41: Concentrações de ânions inorgânicos e orgânicos determinadas nas águas extraídas dos óleos ES, K0305, I0604, H0604 e BA. Valores de desvio padrão relativo e número de replicatas.	143
Tabela 42: Razões iônicas Cl/Br e sólidos dissolvidos totais (SDT)/Br para algumas águas extraídas dos óleos e comparação com a água do mar.	144
Tabela 43: Valores de índice de saturação para BaSO ₄ , SrSO ₄ e calculados através do programa Multiscale (T = 25°C e pressão = 1,013 atm)	148
Tabela 44: Exemplos de concentrações de Ba e sulfato obtidas nas alíquotas extraídas e comparação dos seus respectivos produtos iônicos (PI) com o do precipitado de BaSO ₄ .	149
Tabela 45: Balanço de massa no óleo J0305 através da comparação dos resultados obtidos na fase aquosa extraída (n=10) e determinação do óleo por microemulsão.	152
Tabela 46: Análise do óleo ES em forma de microemulsão, determinada por ICP OES com padrões organometálicos e adição em linha do padrão interno (Sc). Recuperação do elemento (%) na água extraída do óleo pela metodologia proposta.	153
Tabela 47: Análise do óleo K0305 em forma de microemulsão, determinada por ICP OES com padrões organometálicos e adição em linha do padrão interno (Sc). Recuperação do elemento (%) na água extraída do óleo pela metodologia proposta.	153

Tabela 48: Análise do óleo H0604 em forma de microemulsão, determinada por ICP OES com padrões organometálicos e adição em linha do padrão interno (Sc). Recuperação do elemento (%) na água extraída do óleo pela metodologia proposta.	154
Tabela 49: Análise do óleo I0604 em forma de microemulsão, determinada por ICP OES com padrões organometálicos e adição em linha do padrão interno (Sc). Recuperação do elemento (%) na água extraída do óleo pela metodologia proposta.	154
Tabela 50: Análise do óleo BA em forma de microemulsão, determinada por ICP OES com padrões organometálicos e adição em linha do padrão interno (Sc). Recuperação do elemento (%) na água extraída do óleo pela metodologia proposta.	154
Tabela 51: Fatores de carregamento (<i>Factor loadings</i>) com rotação Varimax para as variáveis analisadas nas águas extraídas das amostras de óleo.	157
Tabela 52: Fatores de carregamento com rotação Varimax para as variáveis utilizadas nas análises de óleo total.	160

Lista de figuras

- Figura 1: Esquema de localização de diferentes águas de formação segundo Webb & Kuhn (2004). 32
- Figura 2: Esquema de alguns tipos de água na exploração petrolífera *off-shore* (alto mar), adaptado de Schlumberger, 2000. 35
- Figura 3: Depósito de sais insolúveis (incrustações, *scale*) em coluna de produção (fotografia cedida pelo CENPES/Petrobras). 36
- Figura 4: Repipetador 25 mL PD-Tips Plastibrand®, pá utilizada para homogeneização da mistura água/óleo (adaptada do repipetador) e a seringa com tubo de teflon (EPF) usado para o recolhimento da água. 54
- Figura 5: Diagrama óptico do equipamento Optima 4300 DV(a) e modos de observação do plasma na técnica de ICP OES: configuração axial (b) ou radial (c); adaptado de folheto de informação da firma PerkinElmer. 57
- Figura 6: Fotografia do ICP-OES, modelo Optima DV 4300 (PerkinElmer), adquirido com verbas deste projeto e instalado no Laboratório de Espectrometria de Emissão da PUC-Rio. 58
- Figura 7: Principais componentes de um ICP-MS tipo quadrupolo. 62
- Figura 8: Esquema do sistema de supressão química usado na análise de ânions. 67
- Figura 9 : Diversos módulos que compõem o cromatógrafo de íons (à esquerda) e o centro de separação em detalhes (coluna de separação, *loop* de injeção, etc.). 68
- Figura 10: Determinação de água no óleo pelo método Karl-Fischer em amostras recolhidas: na superfície (junto à parede), na parte central da bombona (próximo à parede), no fundo da bombona (próximo à parede) e na parte central do fundo da bombona ao longo do tempo, após a homogeneização (n=6). 80

Figura 11: Volumes aproximadamente iguais de óleo e água agitados por dois minutos em Vórtex a 1.000 rpm, na ausência (tubo à esquerda) e na presença do desemulsificante Demtrol BR67.	83
Figura 12: Exemplos de curvas analíticas típicas utilizadas na análise da água conata pela técnica de ICP OES.	88
Figura 13: Valores médios ($n = 3$) de recuperação (%) de alguns elementos adicionados e incorporados ao óleo teste B (já extraído) e, novamente extraídos pela metodologia proposta e determinados pela técnica de ICP OES.	91
Figura 14: Curvas analíticas obtidas pela técnica de cromatografia iônica para determinação de fluoreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato.	96
Figura 15: Curva analítica para determinação do cloreto por cromatografia iônica	96
Figura 16: Cromatograma de uma amostra da água extraída do óleo C0803 (diluída 10 vezes).	97
Figura 17: Curvas analíticas para determinação dos ácidos orgânicos por cromatografia iônica.	98
Figura 18: a) Cromatograma referente à separação dos padrões formiato, acetato e propionato na coluna Metrosep Organic Acids, 250 mm eluídos com HClO_4 0,5 mmol L^{-1} . b) Cromatograma obtido na água extraída do óleo Q0405 nas mesmas condições.	98
Figura 19: Curvas analíticas feitas em solução de Fe^{3+} (2 mg L^{-1}) para determinação dos ETR por ICP-MS.	100
Figura 20: Exemplos de curvas analíticas para determinação de elementos por ICP OES em amostras de óleo resultantes da decomposição ácida oxidante assistida por microondas.	108
Figura 21: Óleo e água separadas (tubo à esquerda) e óleo (0,5 g) emulsionado em volume total de 50,00 mL, segundo a metodologia empregada.	110

Figura 22: Exemplos de curvas analíticas utilizadas para análise de microemulsões de óleo bruto, pela técnica de ICP OES, com padrões organometálicos para a calibração.	112
Figura 23: Exemplos de curvas analíticas utilizadas para análise de microemulsões de óleo bruto, pela técnica de ICP-MS, com padrões organometálicos para a calibração.	113
Figura 24: Seção geológica generalizada da bacia de Campos (RJ, Brasil). Principais reservatórios de turbiditos (amarelo); adaptado de Bruhn (1998); Bruhn et al., (2003).	120
Figura 25: Correlação entre as concentrações de sódio e cloreto nas águas extraídas de amostras de petróleo.	126
Figura 26: Alguns gráficos de correlação para os alcalino-terrosos mais abundantes nas águas extraídas.	130
Figura 27: Gráfico indicativo da variação da concentração de Sr em função da concentração de Mg nas águas extraídas	133
Figura 28: Gráfico indicativo da variação da concentração de Mg em função da concentração de cloreto nas águas extraídas.	134
Figura 29: Correlação entre Li e B para as águas estudadas.	136
Figura 30: Concentrações de ETR (e somatório) de duas amostras de água normalizadas por dois padrões geoquímicos diferentes: (a) ES, por condritos (b) ES, normalização pelo NASC e (c) ETR da água do óleo C0803, normalizadas pelo NASC.	139
Figura 31: Concentrações médias de ETR em água do mar normalizadas pelo padrão NASC (adaptada de Rollison, 1993).	141
Figura 32: Gráfico Cl/Br versus concentração de cloreto (mg L^{-1}).	144
Figura 33: Distribuição de Ba ($-\log[\text{Ba}^{2+}]$) em função de Sulfato ($-\log[\text{SO}_4^{2-}]$) para as amostras de água conata e a água do mar.	146
Figura 34: Gráfico indicativo da variação da concentração de Ba em função da concentração de sulfato nas águas extraídas. Grande número de amostras com Sulfato $> 1000 \text{ mg L}^{-1}$.	146

Figura 35: Variações da concentração de Ba dissolvido em função da concentração de SO_4^{2-} em águas de bacias oceânicas (mundo inteiro), indicando o efeito tampão de barita (BaSO_4) no controle da concentração de Ba^{2+} (Hanor, 2001).	147
Figura 36: Gráfico de contagens das amostras de água extraídas dos óleos nos dois componentes principais. (Tabela de contagens no Anexo IV)	157
Figura 37: Gráfico do percentual de água do mar em função do tempo no poço correspondente à amostra O0405 (CENPES, 2006).	158
Figura 38: Gráfico do percentual de água do mar em função do tempo no poço correspondente à amostra Q0405 (CENPES, 2006).	159
Figura 39: Gráfico de contagens das amostras de óleo nos dois componentes principais. (Tabela de contagens no Anexo IV)	161