

1

Introdução e objetivos

O ano de 2006 foi celebrado no Brasil como o ano da auto-suficiência na produção de petróleo. Essa indústria, que na década de 70 participava com apenas 2,79% no Produto Interno Bruto (PIB), hoje está próxima dos 9% e as projeções indicam que atingirá os 10% neste ano. De modo a manter o ritmo crescente e ampliar o desenvolvimento da indústria petrolífera, muitos investimentos têm sido realizados pela Petrobras. Como exemplo, tem-se a recente criação de 38 redes temáticas, com cerca de 400 projetos e a participação de mais de 70 instituições de ensino e pesquisa. No total, a empresa investirá nesses projetos cerca de R\$ 1,5 bilhão até 2009, com recursos aplicados em pesquisa, desenvolvimento, infraestrutura de laboratórios e formação de recursos humanos.

Neste contexto, o presente trabalho foi desenvolvido através do convênio do Fundo Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (FNDCT) /CT-PETRO/Petrobras com a PUC-Rio. Com esses incentivos financeiros, o então criado projeto “Água-óleo” teve o desenvolvimento de metodologias para separação física e caracterização química das águas conatas, associadas ao petróleo, como a principal meta da pesquisa. Em estudos anteriores na PUC-Rio, deu-se início à caracterização “geoquímica inorgânica” dos petróleos brasileiros. A pesquisa pioneira de Fonseca (2000) caracterizou os elementos traços em óleos de todas as bacias produtivas do país, apresentando sugestões para interpretações geoquímicas. Posteriormente, Duyck (2001) desenvolveu uma metodologia para a determinação de elementos traços em petróleo bruto e suas frações pesadas (asfaltenos, maltenos e resinas), que foi aplicado às amostras de um perfil lateral de migração secundária na Bacia de Potiguar (RN). Esse estudo permitiu o estabelecimento de alguns indicadores inorgânicos de migração que foram utilizados, junto com os tradicionais marcadores orgânicos, com sucesso na identificação de processos geoquímicos.

O presente trabalho tem como ênfase a caracterização dos constituintes inorgânicos da água associada ao óleo (água conata ou água de formação). Muitos trabalhos, que serão citados ao longo deste trabalho, têm-se detido aos problemas

associados com a salinidade das águas de formação, entretanto, poucos descrevem a metodologia de extração, a análise da água conata e, especialmente, a sua composição em relação aos elementos traços (cátions e ânions). Do ponto de vista experimental, as duas primeiras etapas são de grande dificuldade, o que parece explicar a escassez de informações encontradas na literatura e o que justifica o desenvolvimento de metodologias avançadas, uma vez que essas informações são essenciais para:

- avaliar e prevenir a formação de incrustações nas colunas de produção, originárias da deposição de sais insolúveis, que se formam pela incompatibilidade da água conata (rica em íons Ca^{2+} , Sr^{2+} e Ba^{2+}) e a água injetada, que contém, sobretudo, íons sulfato;
- medir a saturação inicial da água no reservatório a partir da concentração iônica dos sais em solução;
- descrever, geoquimicamente, o reservatório, considerando que variações de composição de elementos traços (estáveis e radioativos) podem indicar isolamento de grupos de reservatórios, permitindo um melhor planejamento de exploração.

Em 1999, Coleman apresentou um procedimento, sem maiores detalhes, de extração de água conata de amostras de petróleo. Porém o artigo, no qual esse método foi apresentado, não foi publicado em periódico. Ziegler et al. (2001), tendo o autor anterior como um dos colaboradores, reportaram resultados sobre a composição de águas conatas de poços do Campo Oseberg, Mar do Norte, Noruega. A metodologia para separação da água conata foi apresentada também sem muitos detalhes, indicando que o domínio das técnicas de separação e análise de águas conatas é considerado de importância estratégica.

Atualmente, pelo desconhecimento da composição química da água presente nos poros da rocha e na zona de óleo, a maioria dos projetos de campos em desenvolvimento se baseiam na composição da água amostrada no aquífero, tomando-a como representativa de todo o reservatório. No entanto, pela experiência dos profissionais da área (Coleman, 1999), a água do aquífero pode diferir em composição da água associada ao óleo. Tais diferenças podem induzir a muitos erros e levar, eventualmente, a prejuízos de centenas de milhares de dólares. Isso, porque

nos estudos que visam definir a reserva de uma jazida petrolífera, recorre-se ao valor de saturação da água (S_w), para sua aplicação na chamada Lei de Archie (para maiores informações, vide item 2.2.2). Nestes cálculos emprega-se a resistividade da água de formação, cujos cálculos estão relacionados com os dados de salinidade. Por isso, a utilização da salinidade do aquífero, como representativa de toda a formação, pode fornecer valores de saturação imprecisos e induzir a estimativa errônea sobre a quantidade inicial de óleo no reservatório.

O potencial de formação de sais insolúveis dos poços também toma como referência a composição de água do aquífero. As diferenças marcantes nas composições destas águas alteram as previsões de incrustação dos campos, podendo invalidar a adoção de métodos preventivos de alto custo (por exemplo, a injeção de inibidores de incrustação na rocha reservatório).

Nesse contexto, a presente tese de doutorado tem como objetivo inicial o desenvolvimento de uma metodologia para a separação da água conata a partir de amostras de óleo bruto. A técnica deve ser de fácil execução, para ser futuramente aplicada em análises rotineiras e apresentar um bom rendimento de extração. Uma vez disponibilizadas amostras representativas de águas conatas, as mesmas devem ser caracterizadas a respeito das suas composições químicas, da forma mais completa possível. Isso porque se pretende confirmar a validade de geoindicadores já propostos para este tipo de águas e sugerir, se for o caso, novos elementos que possam auxiliar na distinção de águas conatas de águas de produção, já “contaminadas” com água do mar. Pretende-se utilizar para tal as técnicas espectroquímicas multielementares ICP OES e ICP-MS para determinação de metais e metalóides, e a cromatografia de íons (CI) para determinação de ânions inorgânicos e orgânicos. Essa tarefa deve ser precedida, necessariamente, da implementação e/ou adaptação e pela validação parcial ou completa destas metodologias, uma vez que as águas conatas possuem uma matriz complexa devido a sua alta salinidade, o que dificultará o emprego das técnicas analíticas mencionadas. A partir dos resultados obtidos, deverá ser feito um cálculo do balanço iônico em solução para verificar a consistência dos dados de concentração. Para caracterizar o sistema água-óleo, será indispensável também a caracterização do óleo bruto antes da extração da água conata. Pretende-se utilizar como métodos de pré-tratamento de óleo, a decomposição assistida por microondas e/ou a formação de microemulsão. Balanços de massa, verificando os níveis de

recuperação dos elementos quantificados na água, em relação a sua concentração total no óleo, servirão como outro indicador de confiabilidade dos resultados.

Outro aspecto abordado será a tentativa de determinar nas águas conatas o maior número possível de elementos do grupo das terras raras (ETR), uma vez que esse grupo de elementos com propriedades muito semelhantes poderá servir para distinguir ambientes geoquímicos distintos, por exemplo, reservatórios isolados, como já foi demonstrado em inúmeras aplicações geoquímicas fora do contexto da exploração de petróleo (Ruiz et al., 2006, Pinto-Coelho, 2005; Ward et al., 1992; Marini et al., 1992; Silveira et al., 1991; Micharda & Albaredo, 1986; Baker, 1985; Möller & Muecke, 1984; Fowler & Doig, 1983; Alderton et al., 1980; McCarthy & Kable, 1978). Devido às baixas concentrações esperadas para esses elementos ($\mu\text{g L}^{-1}$ ou menor), um método de pré-concentração (por exemplo, co-precipitação) aliado a uma técnica analítica de mais alta sensibilidade (ICP-MS) será indispensável.

Finalmente, pretende-se analisar o conjunto dos dados obtidos com auxílio de gráficos de correlação, de razões elementares e de análise de componentes principais para agrupar as águas (e os petróleos associados) de acordo com as suas características geoquímicas e a maior ou menor contribuição (intrusão) de água do mar nas mesmas. As informações obtidas serão discutidas no contexto da caracterização geoquímica de poços, visando dar subsídios para estudos relacionados à prevenção da formação de incrustações. Os dados servirão, também para o começo da montagem de um banco de dados sobre a composição de águas conatas de diferentes campos e poços, atualmente inexistente no Brasil.