

## **4**

### **Resultados e discussões**

#### **4.1. Desenvolvimento de metodologia para separação água/óleo**

##### **4.1.1.**

##### **Determinação de água no óleo**

Como anteriormente mencionado, esse é um fator crítico neste estudo e muita atenção e cuidado devem ser dispensados à determinação do teor de água, pois todos os resultados finais obtidos a respeito da composição das águas conatas estarão a ele relacionados através do fator de diluição.

Conforme exposto no item 3.3.1, as determinações foram realizadas, em grande parte, pelo CENPES. Alguns óleos foram amostrados nesse Centro de Pesquisa em três pontos da bombona (topo, meio e fundo) antes do envio à PUC e essas alíquotas foram tituladas pelo método Karl Fischer (potenciométrico). Na maior parte dos óleos, para efeito de cálculo, os valores considerados, tanto de densidade quanto de percentual de água foram os obtidos pela análise, após a homogeneização do óleo no Laboratório da PUC-Rio.

A Tabela 8 ilustra, para alguns óleos, a diferença entre os valores obtidos de água no óleo antes e depois da homogeneização realizada na PUC.

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.

| Amostra | Homog.<br>(horas) | % H <sub>2</sub> O (v/v) |      |      | Média | DP    | CV(%) |
|---------|-------------------|--------------------------|------|------|-------|-------|-------|
|         |                   | A                        | B    | C    |       |       |       |
| R0405   | -                 | 0,12                     | 0,09 | 0,07 | 0,09  | 0,03  | 27,0  |
|         | 18                | 0,06                     | 0,04 | 0,05 | 0,05  | 0,01  | 20,0  |
| Q0405   | -                 | 0,14                     | 0,11 | 0,13 | 0,13  | 0,02  | 12,1  |
|         | 20,5              | 0,09                     | 0,08 | 0,08 | 0,08  | 0,01  | 6,9   |
| T0405   | -                 | 0,16                     | 0,07 | 0,07 | 0,10  | 0,05  | 52,0  |
|         | 22,5              | 0,04                     | 0,05 | 0,05 | 0,05  | 0,01  | 12,4  |
| Z0405   | -                 | 0,20                     | 0,16 | 0,20 | 0,19  | 0,02  | 12,4  |
|         | 25,0              | 0,05                     | 0,06 | 0,06 | 0,06  | 0,01  | 10,2  |
| O0405   | -                 | 4,62                     | 4,64 | 4,48 | 4,58  | 0,09  | 1,9   |
|         | 20,5              | 4,51                     | 4,70 | 4,40 | 4,54  | 0,15  | 3,3   |
| S0405   | -                 | 1,26                     | 1,34 | 1,24 | 1,28  | 0,05  | 4,1   |
|         | 24                | 1,21                     | 1,22 | 1,21 | 1,21  | 0,01  | 0,5   |
| U0405   | -                 | 0,08                     | 0,05 | 0,07 | 0,07  | 0,02  | 22,9  |
|         | 17                | 0,09                     | 0,11 | 0,11 | 0,10  | 0,01  | 11,2  |
| ES      | -                 | 14,1                     | 13,7 | 11,7 | 13,2  | 1,27  | 9,61  |
|         | 4                 | 19,2                     | 17,9 | 18,1 | 18,4  | 0,692 | 3,77  |

É possível observar que as determinações feitas nas amostras com baixo teor de água (concentração de água < 0,5%) apresentaram as maiores variações (óleos R0405, T0405 e U0405). Isso talvez se justifique, pois como esses valores foram obtidos por titulação Karl-Fischer com detecção potenciométrica do ponto final, neste tipo de amostra, o mais recomendável seria o uso do método coulométrico de titulação, muito mais sensível. Com a diminuição no teor de água, é necessário aumentar a quantidade de amostra, além de baixar a concentração do reagente para melhorar o limite de detecção do método potenciométrico. Esses procedimentos podem causar erros sistemáticos, como os provocados por maior tempo necessário para adição da amostra, por eletrodo impregnado com o maior volume de óleo adicionado, entre outros.

Pelos dados obtidos nas amostras R0405, Q0405, T0405 e Z0405 pode-se observar uma diminuição no teor de água, após a homogeneização. Mesmo considerando a incerteza dessa determinação, resolveu-se reduzir o tempo de

agitação do óleo no bombona, para evitar perdas por vaporização, sobretudo nas amostras com baixo teor de água.

As amostras com teores de água maiores que 1% apresentaram, em geral, menor desvio entre as alíquotas previamente homogeneizadas (S0405, O0405) e não apresentaram discrepâncias tão acentuadas entre os valores médios das triplicatas. No óleo ES, uma das últimas amostras analisadas, o tempo de homogeneização do óleo foi alterado para 4 horas para diminuir ainda mais a possibilidade de perda de água neste tratamento. Observou-se uma repetitividade (% CV) no teor de água quase três vezes melhor do que nas alíquotas não tratadas previamente.

Considerando os dados analisados, fica claro que, para determinação do teor de água é necessária a escolha do método mais adequado à concentração de água no meio, optando-se pelo método coulométrico para concentrações menores do que 0,5% v/v. A homogeneização do óleo, por sua vez, deve ser feita previamente, em plataformas mecânicas (tipo peneiradores), que permitam a agitação do bombona de óleo fechado. Posteriormente, a agitação com pá, introduzida pela tampa do bombona (sistema aberto), deve ser feita em uma alíquota menor de amostra e por um tempo reduzido, para diminuir qualquer possibilidade de perda de água por vaporização.

#### **4.1.2.**

##### **Estudos sobre a distribuição da água no bombona de óleo após o processo de homogeneização**

Como a água associada ao óleo cru não está uniformemente distribuída e, provavelmente, não permanece estável mesmo após homogeneização forçada, fez-se necessário um estudo sobre o efeito do tempo na estabilidade do sistema água/óleo. Após um período de 48 horas de agitação mecânica de uma amostra de óleo C, a distribuição de água foi monitorada por um período de até 120 horas, mantendo a bombona em repouso, sendo amostrados os mesmos pontos da bombona de óleo, tomados como referência, ao longo desse período (Figura 10).

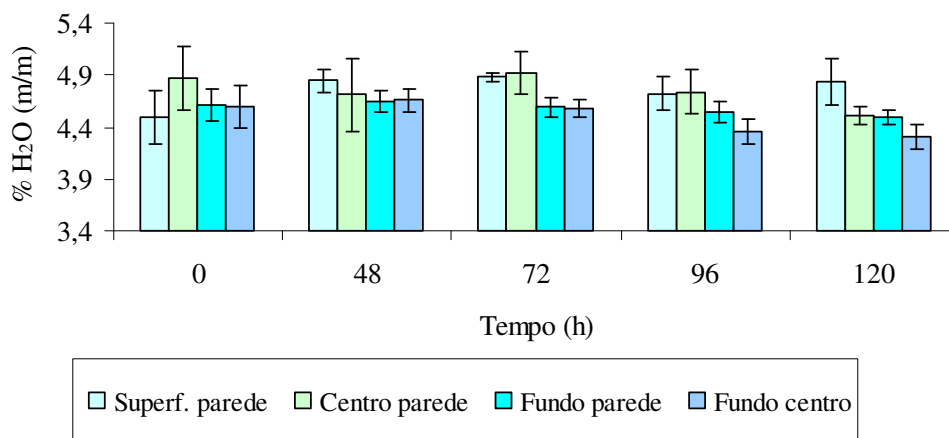


Figura 10: Determinação de água no óleo pelo método Karl-Fischer em amostras recolhidas: na superfície (junto à parede), na parte central da bombona (próximo à parede), no fundo da bombona (próximo à parede) e na parte central do fundo da bombona ao longo do tempo, após a homogeneização (n=6).

Pode-se observar na Figura 10, que o teor de água mantém-se constante ao longo das 120 horas medidas. Considerando-se os maiores desvios-padrões de algumas leituras, os valores se mantiveram na faixa obtida para o valor inicial. Para o óleo C, foi obtido o seguinte valor de % H<sub>2</sub>O (m/m):  $4,65 \pm 0,15$ .

#### 4.1.3. Separação água/óleo

##### 4.1.3.1. Homogeneização prévia do óleo no bombona

Conforme as razões expostas no item 4.1.1 e os dados fornecidos pela Tabela 8, o longo período de homogeneização do óleo, inicialmente utilizado, foi reduzido. Optou-se por realizar uma homogeneização prévia da bombona fechada em sistemas de agitação mecânica (tipo peneirador ou mesa de agitação) por cerca de 45 minutos. Após esse período, recolheu-se em outra bombona, uma alíquota menor de amostra (3 - 5 litros) e agitou-se, com pá introduzida no óleo (sistema aberto), por um tempo reduzido (máximo: 4 horas). Ao longo desse processo, a pá do agitador mecânico foi deslocada, em diferentes pontos da bombona para garantir a homogeneidade das alíquotas (20 mL) que seriam posteriormente recolhidas para

extração de água. Esse procedimento foi capaz de não só garantir uma boa homogeneidade na distribuição da água pelo óleo, como não alterar essa concentração.

#### **4.1.3.2.**

##### **Escolha do extrator: água ou $\text{HNO}_3$ 0,1 mol $\text{L}^{-1}$**

Com relação à escolha do extrator, observou-se que a extração com água foi mais eficiente para vários elementos de interesse nas mesmas condições daquelas realizadas com  $\text{HNO}_3$  0,1 mol  $\text{L}^{-1}$ . O meio aquoso também apresentou valores de brancos mais baixos e extratos incolores. O meio nítrico além de extrair, também pode promover um ataque ao óleo, tanto que se observou uma coloração amarelada no produto extraído nesse meio, além de valores mais elevados nas concentrações de Ni e V, que são elementos ligados ao óleo (porfirinas). O meio aquoso ainda permitiu a análise das espécies aniônicas no produto extraído. Dessa forma, optou-se pela acidificação do meio ( $\text{HNO}_3$  0,1 % m/v), após a extração realizada com água Milli-Q e apenas na alíquota reservada para análise de cátions.

#### **4.1.3.3.**

##### **Escolha da temperatura de extração**

Observou-se que as extrações realizadas a quente, por reduzirem a viscosidade da fase oleosa, facilitam sua interação com o solvente extrator, resultando em concentrações muito mais elevadas do que aquelas efetuadas a temperatura ambiente. O óleo ES, por exemplo, apresenta viscosidade de 419 mPa s a temperatura ambiente, diminuindo para 51,3 mPa s à 50 °C. Por essa razão, as extrações foram conduzidas na faixa de temperatura 50 – 60 °C. No entanto, na ausência de um desemulsificante, a homogeneização a quente do petróleo com a água, favoreceu a formação de emulsão, impedindo o recolhimento do produto extraído.

#### **4.1.3.4. Uso de desemulsificantes**

Os desemulsificantes (ou desestabilizadores de emulsão) são os aditivos mais comuns usados na indústria de petróleo para o processamento de emulsões, envolvendo óleo e água. Vários mecanismos para a atuação dos desemulsificantes têm sido propostos, mas sabe-se que o desemulsificante atua na interface entre a gota emulsionada e o líquido circundante. Ele reduz a tensão interfacial entre o óleo e a água, a ponto de permitir a coalescência das gotas emulsionadas (Lopes et al., 2003).

Os desemulsificantes são quase sempre específicos para um determinado tipo de óleo. Eles contêm na sua formulação química complexa, usualmente, os seguintes compostos: poliglicóis e poliésteres glicóis, compostos etoxilados de álcoois, aminas, resinas e nonilfenóis, álcoois polihídricos e sais de ácidos sulfônicos. Também apresentam solubilidade em óleo e são adicionados em concentrações de 1-200  $\mu\text{L L}^{-1}$  (Spinelli et al., 2003).

Com o objetivo de melhorar a separação das fases e com isso aumentar o rendimento de recuperação da fase aquosa após a etapa de extração, dois desemulsificantes comerciais foram testados: o Demtrol BR67 e o Demtrol BR84, ambos da Dow Química/Comab. Uma característica dessas substâncias é que apenas pequenas concentrações são necessárias para o efeito desemulsificante, 100  $\mu\text{L}$  por litro de óleo, em nosso caso. Observou-se que os valores de concentrações equivalentes aos brancos (BEC) para os dois desemulsificantes pouco diferiam para a maioria dos elementos (Tabela 9). O Demtrol BR67 apresentou para o potássio e zinco um valor mais elevado de branco, quando comparado com o Demtrol BR84. Nos testes de desempenho realizados com o óleo C, submetido à intensa homogeneização com água, pode-se observar uma maior eficiência do Demtrol BR67 no processo de desemulsificação; por isso, foi utilizado nas experiências posteriores, apesar do BEC maior para esses elementos.

Tabela 9: Análise dos desemulsificantes Demtrol BR67 e Demtrol BR84 em concentração de 100  $\mu\text{L L}^{-1}$ ). Determinações feitas por ICP-MS, empregando-se o método semiquantitativo TotalQuant® (valores médios, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , de 3 replicatas).

| Elemento | Demtrol BR67 | Demtrol BR84 |
|----------|--------------|--------------|
| Na       | 2,4          | 2,0          |
| Al       | 4,4          | 6,0          |
| K        | <u>133</u>   | 38           |
| Ca       | 15           | 13           |
| Fe       | 1,2          | 1,2          |
| Ni       | 0,5          | 0,4          |
| Zn       | <u>8,6</u>   | 3,3          |
| As       | 0,1          | 0,1          |
| Sr       | 0,2          | 0,3          |
| Ba       | 1,5          | 4,0          |



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.

#### 4.1.3.5.

##### **Forma de agitação, tempo e velocidade máxima de homogeneização em cada tubo**

Nos testes iniciais, a extração/homogeneização foi realizada apenas em um agitador de tubos e, posteriormente, também em aparelho Vórtex, por um tempo determinado, com o objetivo de promover uma maior interação óleo/água. Entretanto, a fase aquosa mais densa pouco interagia com todo o volume de óleo. Isso produzia valores de concentração não repetitivos entre as alíquotas como pode ser visto nos dados apresentados na Tabela 10.

Tabela 10: Valores de concentração (em  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) em um óleo teste, obtidos antes de se otimizar a forma de homogeneização dos tubos de extração.

| Elemento | Replicata 1 | Replicata 2 | Replicata 3 | Replicata 4 |
|----------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Na       | 110.000     | 130.000     | 16.000      | 13.000      |
| Mg       | 6.300       | 4.300       | 780         | 460         |
| Ca       | 21.000      | n.d.        | 6.300       | 4.300       |
| V        | 87          | 46          | 10          | 4           |
| Mn       | 87          | 130         | 270         | 160         |
| Fe       | n.d.        | n.d.        | 180         | 100         |
| Co       | 200         | 990         | 1.600       | 1.200       |
| Ni       | 140         | 71          | 300         | 150         |
| Zn       | n.d.        | n.d.        | 8.200       | 4.300       |
| As       | 58          | 110         | 93          | 75          |
| Sr       | 750         | 710         | 930         | 800         |
| Sb       | 680         | 170         | 600         | 110         |
| Ba       | 2.000       | 3.800       | n.d.        | 4.900       |

n.d.: Não determinado.

Para melhorar o processo de homogeneização, foi adaptada a partir do êmbolo do repipetador (25 mL-PD-Tips, Plastibrand®) uma pá (Figura 4, pág. 54), que posteriormente foi introduzida na mistura óleo/água e ajustada a um agitador mecânico. Como esse êmbolo é feito de polietileno de alta densidade, a qualidade do material garantiu a não-contaminação da amostra, bem como permitiu a sua reutilização após descontaminação adequada (rinsagem com tolueno, lavagem com extran e banho de  $\text{HNO}_3$  10%).

Variaram-se o tempo e a velocidade de agitação da mistura óleo/água (aquecida na faixa: 50-60 °C) com desemulsificante, de forma a se conseguir boa homogeneização e posterior separação das fases. Os testes foram iniciados com a homogeneização dos tubos por 60 minutos numa velocidade que variava de 800 a 1.200 rpm, porém poucos tubos apresentaram uma separação nítida das fases. Com gradual redução do tempo e da velocidade de agitação, obtiveram-se boas separações com, no máximo, 1.000 rpm e um tempo de 20 minutos de agitação. As condições que proporcionaram boa separação em 95% dos testes realizados foram: velocidade na faixa de 700 rpm por 15 minutos.

Para que as extrações pudessem ser realizadas pelo menos em triplicata, trabalhou-se com três agitadores mecânicos para reduzir o tempo de trabalho. Cada

tubo foi exposto a 15 minutos de agitação em cada um dos agitadores. Após cada agitação, os tubos foram centrifugados para promover a separação das fases óleo/água e deixados no banho (50-60 °C) em repouso, para favorecer a quebra de qualquer início de emulsificação. Pelos resultados apresentados na Tabela 11, verifica-se que os coeficientes de variação (CV %) com as três agitações são um pouco menores para a maioria dos elementos, excetuando-se o K, que tem um CV % bem maior. Para o elemento Ba, muito importante neste estudo, foi obtida uma repetitividade excelente (1,5%).

As duas agitações propiciaram tempo de interação água/óleo suficiente para uma boa solubilização, na água adicionada, dos sais presentes na água conata. Dessa forma, a realização de uma terceira agitação fica a critério do analista.

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<sup>-1</sup>, técnica analítica utilizada: ICP OES.

| Elemento | 2 agitações 15 min. |      |       | 3 agitações 15 min. |      |       |
|----------|---------------------|------|-------|---------------------|------|-------|
|          | Média               | DP   | CV(%) | Média               | DP   | CV(%) |
| Na       | 21.662              | 715  | 3,3   | 21.621              | 263  | 1,2   |
| K        | 206                 | 9,2  | 4,5   | 115                 | 19,6 | 17,0  |
| Li       | 6,62                | 0,12 | 1,8   | 6,66                | 0,09 | 1,3   |
| Mg       | 696                 | 18   | 2,6   | 713                 | 18   | 2,5   |
| Ca       | 1.394               | 56,6 | 4,1   | 1.454               | 44   | 3,0   |
| Sr       | 131                 | 3,5  | 2,7   | 140                 | 2,5  | 1,8   |
| Ba       | 1,14                | 0,01 | 8,6   | 1,16                | 0,02 | 1,5   |

#### 4.1.3.6.

#### **Estabelecimento da proporção óleo/água para melhores rendimentos de extração**

Para que os tubos fossem submetidos a uma forte homogeneização, a proporção entre óleo e água em cada extração foi revista, considerando que as proporções de 3 a 7 partes de óleo para 1 parte de água, que foram as mais testadas inicialmente, estavam provocando emulsionamento nos tubos, mesmo na presença do desemulsificante. Após vários testes, com diferentes proporções, aquela que

resultou na melhor separação, foi a que contém partes iguais (em volume) de água e óleo.

#### **4.1.3.7. Velocidade de centrifugação**

No processo de homogeneização da mistura óleo/água, mesmo na presença de desemulsificantes, é necessário um controle no tempo e velocidade de agitação para que não haja formação de emulsão. Para melhorar a separação das fases testou-se uma centrífuga cuja velocidade máxima de centrifugação (13.500 rpm) era bem superior a que até então estava sendo utilizada (6.000 rpm). O teste foi realizado ainda com o objetivo de se dispensar, eventualmente, o uso de desemulsificante, homogeneizando os tubos apenas em aparelho Vórtex, seguida de ultracentrifugação. Conseguiu-se uma razoável separação das fases, mesmo nas experiências em que um longo tempo de homogeneização foi utilizado (> 30 min). Contudo, a ultracentrífuga disponível para este trabalho (Thermo IEC, modelo: Centra MP4R.) apresentou os inconvenientes de dispor de tubos de baixa capacidade (30 mL), não descartáveis, e necessitar de um controle muito rigoroso no peso de cada tubo. Além disso, mesmo trabalhando com tempo elevado (90 minutos) e na velocidade máxima de centrifugação permitida pelo equipamento, o melhor rendimento obtido foi de apenas 65%, na ausência do desemulsificante.

#### **4.1.3.8. Número de extrações**

A Tabela 12 apresenta as concentrações dos elementos em maior concentração resultantes da 2ª extração do óleo B. Quando comparadas com as concentrações e repetitividades apresentadas na Tabela 11, relativas à 1ª extração, pode-se observar, como era previsto, drástica queda nas concentrações e conseqüente aumento nos desvios. Conforme indicado na Tabela 12, a 1ª extração com água remove mais de 98% dos elementos contidos na fase aquosa do óleo (para Ba apenas 92%). Mesmo diante desses dados, preferiu-se realizar uma 2ª extração para garantir uma recuperação total dos sais presentes na água conata.

Tabela 12: Comparação das concentrações médias (em mg L<sup>-1</sup>, n = 4) obtidas na 2ª extração do óleo B, em relação à concentração total extraída. Técnica analítica utilizada: ICP OES.

| Elemento | Média | DP  | CV (%) | Total (1ª+2ª) | 1ª Extração (%) |
|----------|-------|-----|--------|---------------|-----------------|
| Na       | 393   | 66  | 16,8   | 22.014        | 98,2            |
| K        | 2,32  | 1,3 | 54,2   | 118           | 98,0            |
| Li       | 0,121 | 0,0 | 13,7   | 6,78          | 98,2            |
| Mg       | 13,2  | 2,9 | 22,4   | 726           | 98,2            |
| Ca       | 6,58  | 3,1 | 46,6   | 1461          | 99,5            |
| Sr       | 2,16  | 0,4 | 18,6   | 142           | 98,5            |
| Ba       | 0,101 | 0,0 | 26,9   | 1,26          | 92,0            |

## 4.2.

### Técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

#### 4.2.1. Curvas analíticas

A Figura 12 exemplifica curvas analíticas típicas utilizadas para determinação de elementos menores e traços em águas extraídas das amostras de petróleo. Como mencionado no item 3.5.1 (pág. 55), em todas as medidas, o espectrômetro de emissão Optima DV 4300 e a calibração externa com correção por padronização interna (Sc ou Y) foram usados.

Pode-se observar, em geral, excelente linearidade representada pelos coeficientes de determinação ( $R^2$ ) superiores a 0,999 para a maioria dos elementos e nas suas respectivas faixas de concentração (Tabela 13). Para as determinações de Si e Zn foram comparadas duas linhas analíticas. Na determinação de Si, não se observou diferença significativa entre as sensibilidades para as duas linhas espectrais ( $\text{tg}\alpha_{(\lambda=251,611)} = 8.636$  e  $\text{tg}\alpha_{(\lambda=288,158)} = 8.437$ ). Com relação à determinação de Zn, a linha analítica correspondente ao comprimento de onda de 213,857 nm apresentou maior sensibilidade ( $\text{tg}\alpha = 47.693$ ) do que a linha 202,548 nm ( $\text{tg}\alpha = 25.621$ ) e, por isso, foi utilizada na continuação deste trabalho.

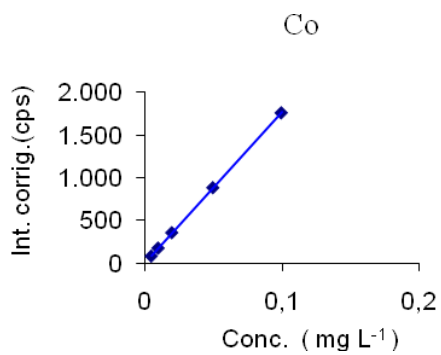
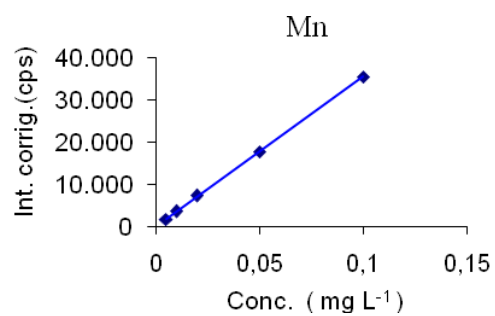
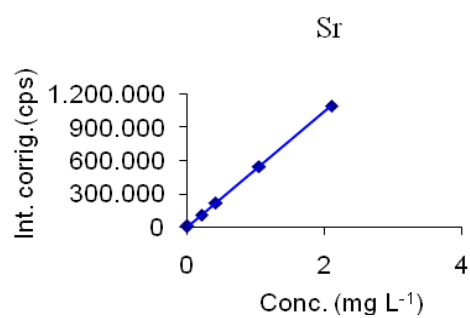
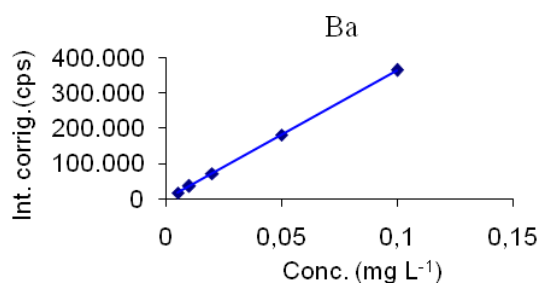


Figura 12: Exemplos de curvas analíticas típicas utilizadas na análise da água conata pela técnica de ICP OES.

Além da linearidade, outros parâmetros de desempenho analítico também foram determinados: os limites de detecção (LD) e quantificação (LQ). O LD representa a menor concentração do analito que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada por um procedimento experimental. O limite de quantificação é a menor concentração de analito, que pode ser determinada com um nível de incerteza aceitável, enquanto o valor do BEC é a concentração equivalente ao branco (fundo). Esses valores foram calculados, convencionalmente, a partir das seguintes expressões:

$$LD = 3 \frac{s}{S};$$

$$LQ = 10 \frac{s}{S};$$

$$BEC = \frac{BG}{S};$$

onde:  $s$  - desvio-padrão da leitura de 10 brancos das amostras;

$BG$  - intensidade do branco;

$S$  - sensibilidade da curva analítica (coeficiente angular -  $\text{tg}\alpha$ ).

Na Tabela 13 são apresentados os parâmetros de desempenho calculados.

Tabela 13: Parâmetros analíticos obtidos para a análise de água conata pela técnica de ICP OES: sensibilidade (S em 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  $\mu\text{g L}^{-1}$

| Elemento ( $\lambda$ , nm) | S         | ( $R^2$ ) | BEC   | LD   | LQ   |
|----------------------------|-----------|-----------|-------|------|------|
| Na (589,592)               | 8.555     | 1,000     | 477   | 27   | 90   |
| K (766,490)                | 3.069     | 0,9999    | 1.416 | 80   | 268  |
| Li (670,784)               | 6.924.093 | 1,000     | 0,11  | 0,07 | 0,23 |
| Mg (280,271)               | 97.276    | 0,9999    | 0,06  | 0,65 | 2,2  |
| Ca (393,366)               | 10.089    | 0,9999    | 0,70  | 7,2  | 24   |
| Sr (407,771)               | 521.876   | 1,000     | 0,08  | 0,37 | 1,2  |
| Ba (455,403)               | 3.637.971 | 1,000     | 0,08  | 0,09 | 0,29 |
| Ni (231,604)               | 22.328    | 0,9999    | 0,63  | 1,7  | 5,7  |
| V (292,402)                | 72.371    | 1,0000    | 0,47  | 1,0  | 3,5  |
| Al (396,153)               | 80.699    | 0,9998    | 6.342 | 4,2  | 14   |
| Zn (213,857)               | 47.693    | 0,9999    | 2,5   | 0,83 | 2,8  |
| Zn (202,548)               | 25.621    | 0,9998    | 5,2   | 1,0  | 3,5  |
| Fe (238,204)               | 32.953    | 0,9999    | 965   | 1,8  | 6,0  |
| Mn (257,610)               | 355.132   | 0,9999    | 1,8   | 0,12 | 0,38 |
| Co (228,616)               | 17.740    | 0,9999    | 0,02  | 1,7  | 5,8  |
| B (249,677)                | 26.598    | 0,9994    | 4,6   | 1,8  | 5,9  |
| Si (251,611)               | 8.636     | 0,9983    | 1.039 | 17   | 58   |
| Si (288,158)               | 8.437     | 0,9943    | 0,35  | 34   | 114  |

LQ da amostra é tipicamente 50x a 200x maior do que este valor.

#### 4.2.2.

#### Teste de avaliação da metodologia e determinação da água extraída pela técnica de ICP OES

Verificou-se nesta etapa não apenas a eficiência da extração, mas procurou-se também validar a confiabilidade dos resultados obtidos pela técnica de ICP OES. Pela falta de materiais de referência certificados com matriz semelhante às águas conatas, utilizou-se como alternativo o procedimento de fortificação.

Nesse teste foram utilizadas quatro alíquotas de água conata extraídas do óleo teste B (volume médio de 16 mL). Três delas foram fortificadas com 350  $\mu\text{L}$  de uma solução contendo 10  $\text{mg L}^{-1}$  de Na, 2,2  $\text{mg L}^{-1}$  de Ca e K, e 0,1  $\text{mg L}^{-1}$  dos elementos Li, Mg, Sr, Ba, Ni, B, Al, Zn, Fe, Mn, V e Si. Uma das alíquotas foi reservada para o branco. Após esta solução ser integrada ao óleo já extraído, a

metodologia de extração foi novamente aplicada aos quatro tubos e as soluções resultantes analisadas por ICP OES. Os valores de recuperação obtidos,  $R (\%) = 100 \times [C_{\text{amostra}} + C_{\text{fortificação}}] / C_{\text{total}}$ , são apresentados na Figura 13.

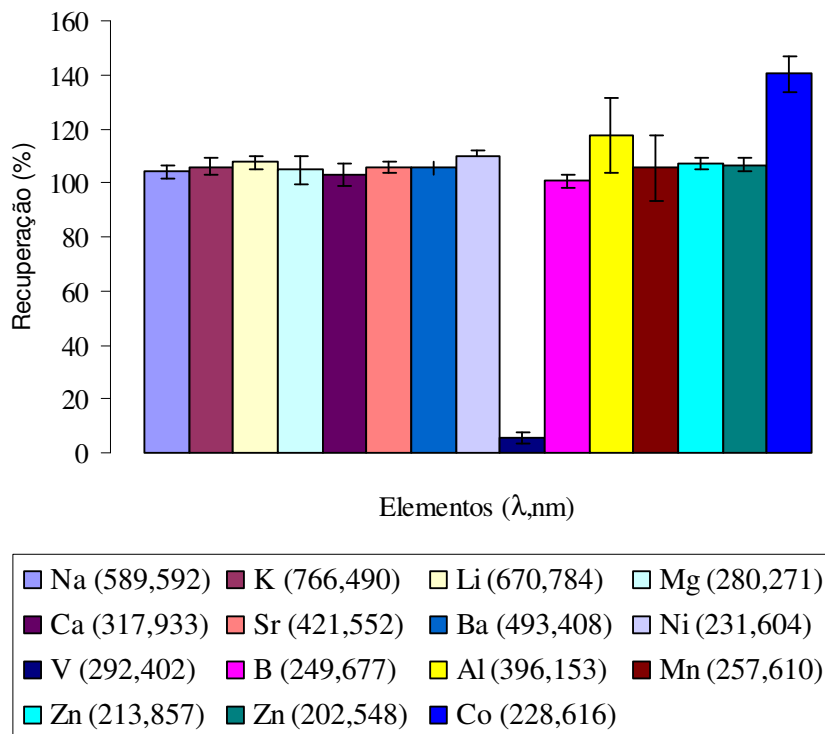


Figura 13: Valores médios ( $n = 3$ ) de recuperação (%) de alguns elementos adicionados e incorporados ao óleo teste B (já extraído) e, novamente extraído pela metodologia proposta e determinados pela técnica de ICP OES.

Nesse ensaio, os fatores de recuperação ficaram entre 93,4% e 109,7% para 13 dos 16 elementos adicionados ao óleo. Esses dados, portanto, são altamente satisfatórios, considerando-se ainda a matriz complexa das soluções e atendem às recomendações da IUPAC para esse tipo de ensaio (IUPAC, 1996). Devido à incerteza maior na determinação de alumínio, a recuperação desse elemento ( $117\% \pm 14\%$ ) também se manteve na faixa aceitável entre 90 - 110%. Por sua vez, o vanádio adicionado ao óleo, surpreendentemente, apresentou uma recuperação de apenas 5,7%, ao passo que o Co apresentou uma recuperação de aproximadamente 140%. Uma provável explicação para essa recuperação tão baixa apresentada pelo vanádio é a possibilidade do íon vanadila ( $VO^{2+}$ ) adicionado ter reagido com a fase oleosa, formando quelatos de grande estabilidade com as porfirinas do petróleo ou com outros compostos. As porfirinas ou geoporfirinas, conhecidas por sua

capacidade de concentrar íons metálicos (por exemplo, Ni, V, Ga, Co), são importantes marcadores geoquímicos para determinar correlações óleo-rocha geradora ou óleo-óleo e indicadores de maturação de óleo (Del Rio et al., 1992; Del Rio & Phip, 1992). Na presença de uma matriz tão complexa quanto o petróleo, não é possível prever as inúmeras possibilidades de reações inesperadas, inclusive com liberação do  $\text{Co}^{2+}$  que, supostamente, também está ligado à fase orgânica.

#### 4.2.3.

#### **Avaliação da metodologia pela técnica de ICP-MS**

Para avaliação do rendimento de recuperação de água foram adicionadas, durante alguns testes quantidades conhecidas do íon cério. Esse elemento foi escolhido em função do seu comportamento “conservativo” (não está sujeito a perdas significativas devidas a processos de precipitação/sorção) e da sua facilidade para determinação por ICP-MS, pois apresenta massa atômica alta ( $m/z = 133$ ), pouco influenciada por interferências poliatômicas. As interferências não espectrais foram atenuadas pela diluição das amostras de 5 a 10 vezes. Para a calibração externa foram empregados o padrão multielementar PerkinElmer PE 29 ( $10 \text{ mg L}^{-1}$ ), nas diluições de 10 a  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  para a curva analítica e  $^{103}\text{Rh}$ , como padrão interno. As demais condições operacionais já foram reportadas. A Tabela 14 apresenta o resultado obtido para o teste realizado com o óleo S0405, no qual se obteve uma recuperação superior a 90% para cada replicata. Para comparação, também são apresentadas as concentrações de alguns outros constituintes da água desse óleo, determinados pelas técnicas de ICP-MS e ICP OES. Com relação ao Na, a técnica de ICP OES é a mais adequada; para Ba e Sr, observou-se que não há diferença significativa nos resultados obtidos pelas duas técnicas. Uma provável justificativa para a concentração mais elevada de  $^{55}\text{Mn}$ , determinada pela técnica de ICP-MS, é a interferência poliatômica de  $^{37}\text{Cl}^{18}\text{O}$  causada pelas altas concentrações de cloreto nessa matriz.

Tabela 14: Recuperação de  $\text{Cs}^+$  adicionado ao óleo S0405. Alguns outros elementos presentes na fase aquosa foram incluídos. Todas as concentrações em  $\text{mg L}^{-1}$ .

| Elemento        | Replicatas (ICP-MS) |        |        | ICP-MS            | ICP OES           |
|-----------------|---------------------|--------|--------|-------------------|-------------------|
|                 | 1                   | 2      | 3      | Média $\pm$ DP    | Média $\pm$ DP    |
| Ba              | 7,23                | 7,09   | 7,24   | $7,19 \pm 0,08$   | $7,84 \pm 0,16$   |
| Na              | 14.388              | 13.662 | 14.685 | $14.245 \pm 526$  | $15.691 \pm 16$   |
| Mn              | 0,139               | 0,148  | 0,148  | $0,145 \pm 0,005$ | $0,116 \pm 0,003$ |
| Sr              | 68,7                | 67,5   | 68,7   | $68,3 \pm 0,7$    | $70,2 \pm 1,5$    |
| Cs extraído     | 0,176               | 0,191  | 0,186  |                   |                   |
| Cs adicionado   | 0,187               | 0,204  | 0,194  |                   |                   |
| Recuperação (%) | 93,9                | 93,8   | 96,0   |                   |                   |

#### 4.2.4.

#### Comparação interlaboratorial

A comparação interlaboratorial é uma possibilidade adicional para avaliar a confiabilidade de uma nova metodologia. Com esse intuito, amostras de óleo com teor de água mais elevado ( $> 2\%$ ) foram incluídas nos experimentos para permitir uma comparação entre a metodologia da separação utilizada na Petrobras (separação por adição de apenas um desmulsificante) e a nova técnica de extração desenvolvida neste trabalho. A separação convencional e determinação analítica dos elementos de interesse foram realizadas pelo Laboratório de Fluidos (LF) da Petrobras (Macaé). Alíquotas das amostras de óleo foram encaminhadas à PUC-Rio para procedimento da nova metodologia. A Tabela 15 apresenta os resultados obtidos, em termos de porcentagem de recuperação, considerando a concentração obtida pelo Laboratório de Fluidos como referência.

Do total de 24 comparações, 16 apresentaram percentual de recuperação de  $100 \pm 10 \%$ . Os elementos sódio, estrôncio e cálcio foram os que apresentaram melhor concordância nas três amostras estudadas. A baixa concentração de bário nestas amostras induziu a discrepância mais acentuada entre os dois laboratórios.

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 x100].

| Óleo                          | E0803  |        |      | B      |        |      | A0803  |        |      |
|-------------------------------|--------|--------|------|--------|--------|------|--------|--------|------|
|                               | LF     | PUC    | %    | LF     | PUC    | %    | LF     | PUC    | %    |
| % H <sub>2</sub> O            | 4,0    |        |      | 2,6    |        |      | 2,8    |        |      |
| Na <sup>+</sup>               | 22.618 | 23.124 | 102  | 22.043 | 22.055 | 100  | 19.717 | 18.958 | 96,2 |
| K <sup>+</sup>                | 139    | 178    | 128  | 178    | 223    | 125  | 167    | 165    | 98,8 |
| Mg <sup>2+</sup>              | 663    | 613    | 96,8 | 510    | 709    | 139  | 198    | 210    | 106  |
| Ca <sup>2+</sup>              | 1.133  | 1.111  | 98,1 | 1.308  | 1.400  | 107  | 617    | 650    | 105  |
| Sr <sup>2+</sup>              | 120    | 123    | 103  | 123    | 133    | 108  | 144    | 155    | 108  |
| Ba <sup>2+</sup>              | 1      | 1      | 100  | 2      | 1,3    | 65,0 | 6      | 5      | 83,3 |
| Cl <sup>-</sup>               | 31.887 | 33.704 | 106  | 31.064 | 36.041 | 116  | 30.653 | 27.061 | 88,3 |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> | 1.861  | 1.417  | 76,1 | 2.050  | 1.916  | 93,5 | 598    | 491    | 82,1 |

#### 4.2.5.

#### **Repetitividade da metodologia de extração de água em função de replicatas de amostras de campo**

Amostras de um mesmo poço foram obtidas em um pequeno intervalo de tempo (prazo de 45 dias), visando fornecer replicatas para avaliar a metodologia de extração. Nos meses de maio e junho de 2003, o comportamento do referido poço se manteve estável e, dessa forma, foram coletadas três amostras, as quais foram consideradas réplicas da amostra de campo. As características de viscosidade, densidade, teor de água, bem como os resultados de Mg, Ca, Ba e Sr após o procedimento de extração da fase aquosa são apresentados na Tabela 16.

Pode ser verificado que as características de densidade, viscosidade e teor de água apresentaram pouca variação nesse intervalo de tempo. Para os elementos avaliados, com exceção do elemento potássio, o coeficiente de variação das concentrações determinadas ficou abaixo de 15% que, para as condições de amostragem e intervalo de coleta, pode ser considerados satisfatórios.

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  $\text{mg L}^{-1}$ .

| Data amostragem                  | 05/05/03 | 01/06/03 | 16/06/03 | Média  | DP    | CV(%) |
|----------------------------------|----------|----------|----------|--------|-------|-------|
| Código PUC                       | C 0803   | D 0803   | A        |        |       |       |
| Densidade ( $\text{g mL}^{-1}$ ) | 0,9313   | 0,9314   | 0,9307   |        |       |       |
| Viscosidade ( $\text{mPa s}$ )   | 384      | 374      | 302      |        |       |       |
| % $\text{H}_2\text{O}$           | 0,5      | 0,5      | 0,4      |        |       |       |
| $\text{Na}^+$                    | 33.143   | 29.948   | 30.474   | 31.188 | 1.713 | 5,5   |
| $\text{K}^+$                     | 524      | 521      | 840      | 628    | 183   | 29    |
| $\text{Li}^+$                    | 10,4     | 9,54     | 11,4     | 10     | 1     | 8,9   |
| $\text{Mg}^{2+}$                 | 677      | 499      | 595      | 590    | 89    | 14    |
| $\text{Ca}^{2+}$                 | 2.051    | 1.849    | 2.097    | 1.999  | 132   | 6,6   |
| $\text{Sr}^{2+}$                 | 295      | 278      | 305      | 293    | 14    | 4,7   |
| $\text{Ba}^{2+}$                 | 54,6     | 50,5     | 65,3     | 57     | 8     | 13    |

### 4.3.

#### Determinação de ânions por cromatografia iônica

##### 4.3.1.

##### Ânions inorgânicos

Os ânions inorgânicos investigados na água extraída do petróleo foram: cloreto, fluoreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato. Sabendo que as condições aplicadas eram adequadas para esse tipo de amostra, foram construídas curvas analíticas (Figuras 14 e 15) para se conhecer a faixa em que a resposta do detector de condutividade é linear com a concentração do íon em estudo, utilizando-se os procedimentos e parâmetros operacionais descritos anteriormente (item 3.6.1 - pág. 67).

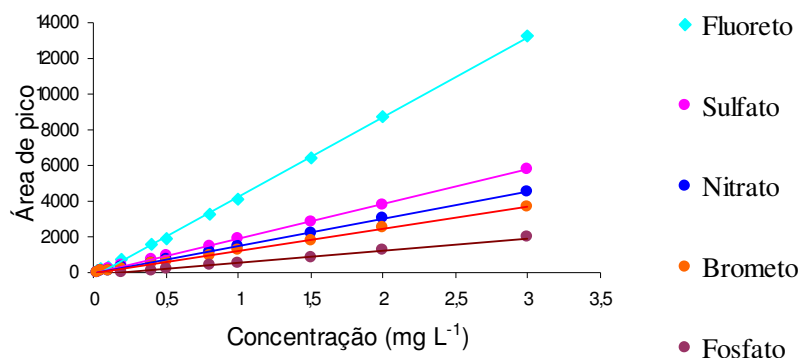


Figura 14: Curvas analíticas obtidas pela técnica de cromatografia iônica para determinação de fluoreto, brometo, nitrato, fosfato e sulfato.

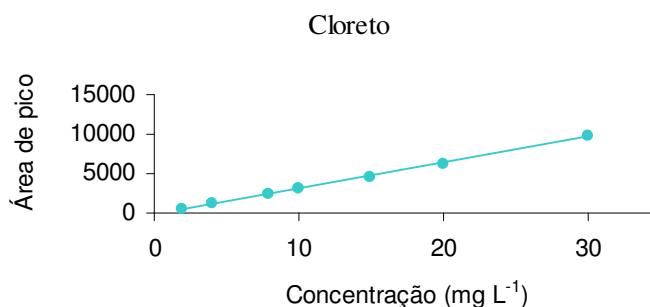


Figura 15: Curva analítica para determinação do cloreto por cromatografia iônica

Os valores obtidos para quase todos os coeficientes de determinação ( $R^2$ ) foram maiores que 0,999, evidenciando um ajuste ideal dos dados para a linha de regressão. Os limites de detecção e quantificação para essa técnica não foram calculados a partir dos dados da curva analítica (vide item 3.6.1 - pág. 69), mas foram determinados valores “práticos” de limite de quantificação a partir da menor concentração capaz de ser reconhecida e integrada automaticamente pelo software do equipamento (IC.Net 2.3). Os resultados são apresentados na Tabela 17. A Figura 16 ilustra um cromatograma obtido para uma amostra de água extraída do óleo C0803, diluída 10 vezes para a análise de ânions.

Tabela 17: Valores de sensibilidade (S), linearidade ( $R^2$ ) e limites “práticos” de quantificação obtidos na determinação de ânions por cromatografia iônica.

| Ânion    | S<br>(mV s/ mg L <sup>-1</sup> ) | Coeficiente de<br>determinação ( $R^2$ ) | L.Q<br>( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |
|----------|----------------------------------|------------------------------------------|---------------------------------|
| Fluoreto | 4.443                            | 0,9992                                   | 5                               |
| Cloreto  | 329                              | 0,9991                                   | 5                               |
| Brometo  | 1.241                            | 0,9999                                   | 10                              |
| Nitrato  | 1.530                            | 0,9999                                   | 10                              |
| Fosfato  | 697                              | 0,9987                                   | 75                              |
| Sulfato  | 1.928                            | 0,9999                                   | 10                              |

\* Para o LQ por amostra, pode-se utilizar um fator de diluição entre 50 - 200.

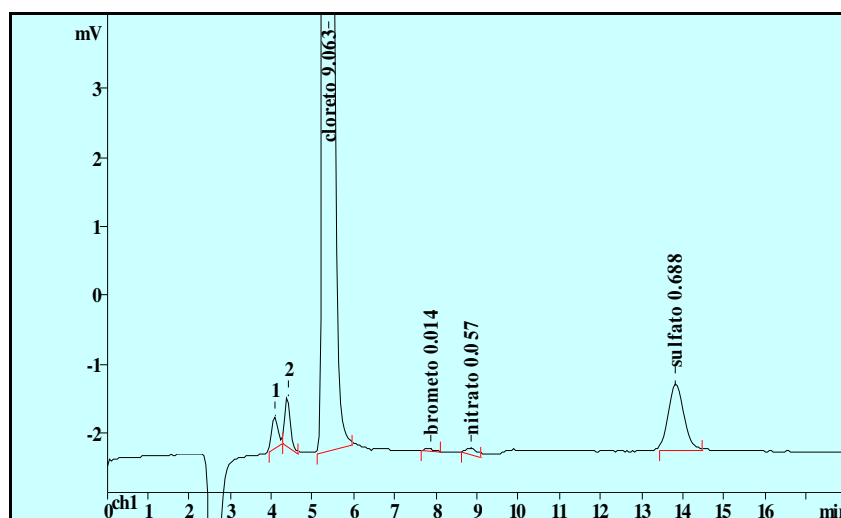


Figura 16: Cromatograma de uma amostra da água extraída do óleo C0803 (diluída 10 vezes).

#### 4.3.2. Ânions de ácidos orgânicos

Conforme descrito no item 3.6.2 (pág. 69), os ânions provenientes dos ácidos orgânicos foram quantificados, usando a coluna Metrosep Organic Acids e  $\text{HClO}_4$  0,5 mmol L<sup>-1</sup> como eluente. Na Figura 17, são apresentadas as curvas analíticas obtidas e a Figura 18 (a, b) exemplifica tanto a separação dos três padrões nas condições de análise, quanto um cromatograma de uma amostra (Q0405). Na Tabela 18 são apresentados os dados de sensibilidade (coeficiente angular) e coeficiente de determinação ( $R^2$ ) da curva analítica para os três ânions na faixa de 0,02 a 5,0 mg

L<sup>-1</sup>. Observa-se que a resposta do detector condutimétrico é linear para todos os analitos estudados nesta faixa de concentração e a maior sensibilidade é verificada para a determinação do formiato. O limite de quantificação, conforme citado para a análise de ânions inorgânicos, foi determinado de forma visual nos cromatogramas.

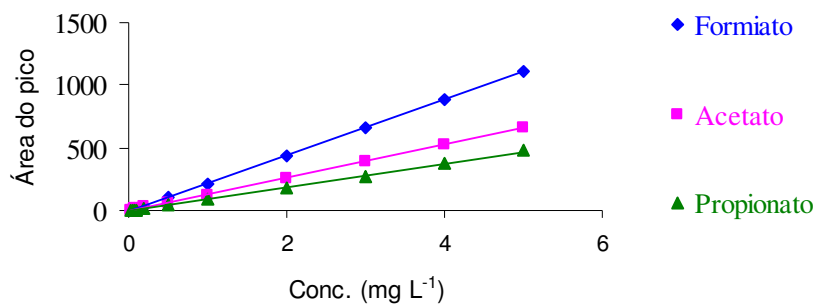
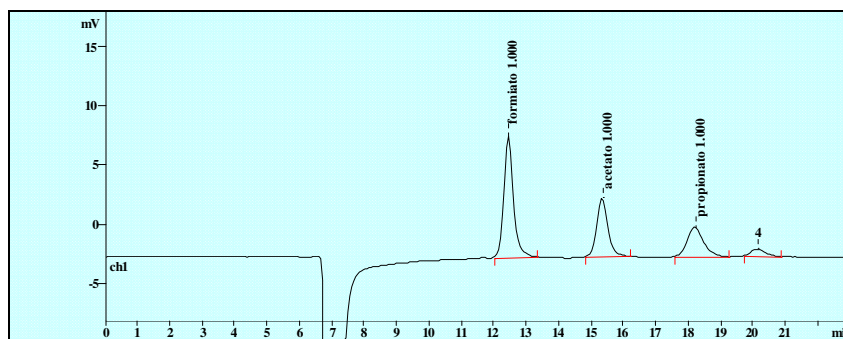
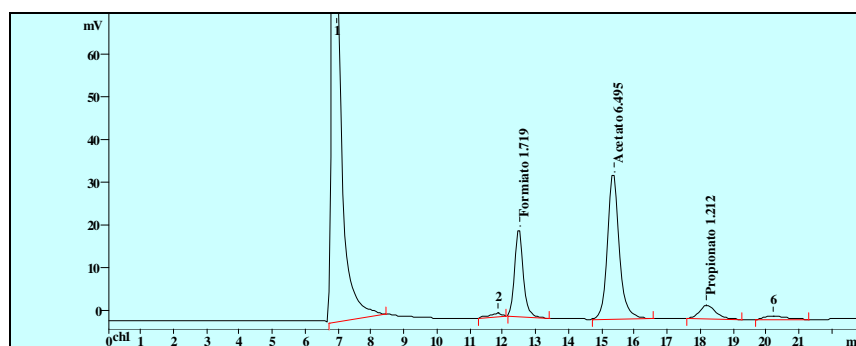


Figura 17: Curvas analíticas para determinação dos ácidos orgânicos por cromatografia iônica.



a



b

Figura 18: a) Cromatograma referente à separação dos padrões formiato, acetato e propionato na coluna Metrosep Organic Acids, 250 mm eluídos com HClO<sub>4</sub> 0,5 mmol L<sup>-1</sup>. b) Cromatograma obtido na água extraída do óleo Q0405 nas mesmas condições.

Tabela 18: Sensibilidades (S), coeficientes de determinação ( $R^2$ ) de curvas analíticas e limites “práticos” de quantificação de ânions orgânicos determinados por cromatografia iônica.

| Ânion      | S<br>(mV s/ mg L <sup>-1</sup> ) | Coeficiente de<br>determinação ( $R^2$ ) | LQ (µg L <sup>-1</sup> ) |
|------------|----------------------------------|------------------------------------------|--------------------------|
| Formiato   | 222                              | 0,9999                                   | 40                       |
| Acetato    | 133                              | 0,9997                                   | 40                       |
| Propionato | 95                               | 0,9998                                   | 100                      |

\* LQ da amostra é tipicamente 50x a 200x maior do que este valor.

#### 4.4.

#### Pré-concentração e análise dos elementos do grupo das Terras Raras (ETR)

Nos primeiros testes para otimização da técnica de separação da matriz e pré-concentração dos ETR usaram-se o método semiquantitativo e o equipamento ELAN 5000, descritos no item 3.5.2 (pág. 62). Nessa fase do trabalho, o objetivo, além de determinar com maior exatidão o nível de recuperação desses elementos através de uma metodologia quantitativa, foi o de estabelecer condições para minimizar a co-precipitação indesejada do elemento bário. Por isso, usou-se o instrumento mais sensível: ELAN 6000. O elemento Ba pode originar interferências poliatômicas, tais como  $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$  e  $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$ , causando erros sistemáticos na determinação de  $^{151}\text{Eu}$  e  $^{153}\text{Eu}$ , respectivamente.

##### 4.4.1.

##### Curvas analíticas

A Figura 19 exemplifica curvas analíticas para a determinação dos ETR após o processo de co-precipitação destes elementos com hidróxido férrico. Foi preparada uma solução mista (100 µg L<sup>-1</sup>) dos elementos investigados e as curvas analíticas foram confeccionadas a partir de diluições adequadas dessa solução, no meio de  $\text{Fe}^{3+}$ , na concentração de 2 mg L<sup>-1</sup> (vide item 3.5.3 – pág. 63).

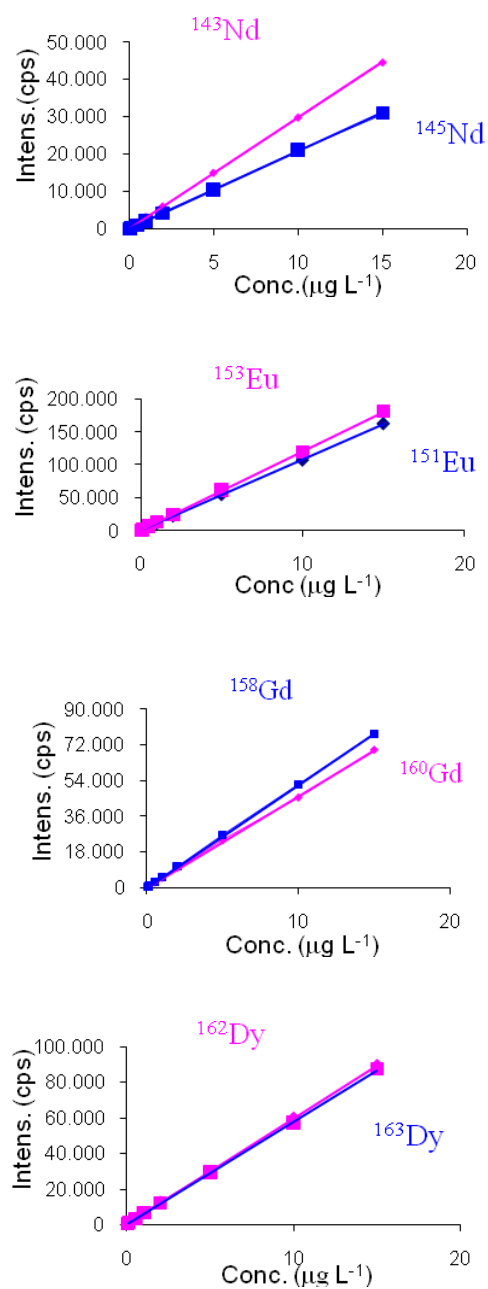


Figura 19: Curvas analíticas feitas em solução de  $\text{Fe}^{3+}$  ( $2 \text{ mg L}^{-1}$ ) para determinação dos ETR por ICP-MS.

A Tabela 19 resume importantes parâmetros de desempenho para a determinação de ETR, Y e Th.

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  $\mu\text{g L}^{-1}$ .

| Elemento/Isótopo  | Sensibilidade | $R^2$  | LD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | LQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ) |
|-------------------|---------------|--------|-----------------------------|-----------------------------|
| $^{89}\text{Y}$   | 13.835        | 0,9999 | 0,004                       | 0,014                       |
| $^{139}\text{La}$ | 17.424        | 0,9999 | 0,002                       | 0,006                       |
| $^{140}\text{Ce}$ | 11.570        | 0,9999 | 0,002                       | 0,007                       |
| $^{141}\text{Pr}$ | 23.251        | 0,9999 | 0,002                       | 0,008                       |
| $^{143}\text{Nd}$ | 2.975         | 1      | 0,040                       | 0,132                       |
| $^{145}\text{Nd}$ | 2.073         | 0,9997 | 0,061                       | 0,203                       |
| $^{147}\text{Sm}$ | 3.527         | 0,9999 | 0,035                       | 0,118                       |
| $^{151}\text{Eu}$ | 10.777        | 0,9999 | 0,020                       | 0,066                       |
| $^{153}\text{Eu}$ | 11.985        | 0,9998 | 0,016                       | 0,055                       |
| $^{158}\text{Gd}$ | 5.181         | 0,9999 | 0,024                       | 0,080                       |
| $^{160}\text{Gd}$ | 4.607         | 0,9997 | 0,033                       | 0,109                       |
| $^{159}\text{Tb}$ | 23.231        | 0,9999 | 0,005                       | 0,016                       |
| $^{162}\text{Dy}$ | 5959          | 1      | 0,035                       | 0,117                       |
| $^{163}\text{Dy}$ | 5.788         | 0,9999 | 0,031                       | 0,104                       |
| $^{165}\text{Ho}$ | 21.101        | 1      | 0,008                       | 0,025                       |
| $^{169}\text{Tm}$ | 22.379        | 0,9995 | 0,013                       | 0,042                       |
| $^{232}\text{Th}$ | 19.672        | 0,9996 | 0,002                       | 0,007                       |

#### 4.4.2.

##### Otimização das condições da co-precipitação com $\text{Fe}(\text{OH})_3$

A técnica de pré-concentração usando os hidróxidos inorgânicos pouco solúveis, por exemplo,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Ce}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Th}(\text{OH})_4$ , é clássica para a determinação de elementos traços em água do mar (Chen et al., 1986), em metais superpuros (Duan et al., 2003) e em diversas outras aplicações. O hidróxido férrico foi escolhido para este trabalho devido a sua fortíssima capacidade de co-precipitar mais de 30 elementos. Pelos estudos realizados (Duan et al., 2003), esse hidróxido se mostrou com capacidade de separação muito superior ao  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Nos testes realizados com o objetivo de otimizar a recuperação dos ETR, o primeiro parâmetro verificado foi o pH. As cargas elétricas das diminutas partículas constituintes desse tipo de precipitado dependem do pH da solução. O óxido de ferro hidratado está carregado positivamente em  $\text{pH} < 8$  e, negativamente em pH maiores que esse valor. Dessa forma, o  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  precipitado em pH baixo adsorve

fortemente ânions, mas tende a adsorver pouco outros cátions. Acima de pH 10, por outro lado, os cátions são fortemente adsorvidos.

Corroborando o que foi exposto acima, na Tabela 20, são apresentados os valores de recuperação feita na água extraída do óleo E0803, acrescida de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de uma solução multielementar de ETR, após o processo de precipitação com 2 mg de  $\text{Fe}^{3+}$  em diferentes valores de pH. Nesses testes preliminares, a determinação dos ETR foi feita pelo método semiquantitativo (TotalQuant®), utilizando-se o instrumento ELAN 5000.

No pH muito baixo (pH: 3-4) praticamente não há co-precipitação dos ETR; no pH 10, como a capacidade de adsorção é muito aumentada, ocorre a co-precipitação de potenciais interferentes (alcalinos terrosos). Assim sendo, trabalhou-se na faixa de pH entre 8 e 9 para a precipitação do  $\text{Fe}^{3+}$ .

Tabela 20: Dados de recuperação de ETR e concentrações de outros elementos da matriz co-precipitados com 2 mg de  $\text{Fe}^{3+}$ , em diferentes valores de pH.

| Água extraída do óleo E0803<br>(fortificação: $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ETR) |          |          |         |
|----------------------------------------------------------------------------|----------|----------|---------|
|                                                                            | pH = 3-4 | pH = 8-9 | pH = 10 |
| Concentração ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )                                      |          |          |         |
| Na                                                                         | 8,44     | 2,91     | 46,9    |
| Mg                                                                         | 10,7     | 127      | 1.654   |
| Ca                                                                         | 58,7     | 459      | 3.633   |
| Sr                                                                         | 0,27     | 72,0     | 602     |
| Ba                                                                         | 0,37     | 8,02     | 24,6    |
| Recuperação (%)                                                            |          |          |         |
| La                                                                         | 0,0      | 81,6     | 72,2    |
| Ce                                                                         | 0,40     | 79,8     | 71,0    |
| Pr                                                                         | 0,10     | 73,1     | 65,3    |
| Nd                                                                         | 1,00     | 67,5     | 59,1    |
| Sm                                                                         | 0,20     | 64,6     | 55,5    |
| Eu                                                                         | 0,00     | 65,0     | 57,0    |
| Gd                                                                         | 0,00     | 73,7     | 63,2    |
| Dy                                                                         | 0,40     | 67,1     | 55,0    |
| Ho                                                                         | 0,20     | 66,8     | 58,0    |
| Tm                                                                         | 0,30     | 69,6     | 59,0    |
| Yb                                                                         | 1,79     | 70,3     | 60,5    |
| Lu                                                                         | 0,00     | 73,7     | 62,0    |

Para os testes de otimização foram reunidas, numa única solução, águas extraídas de três diferentes óleos (A, B e C), até um volume próximo de 1,0 L, com o objetivo de simular a matriz salina para as co-precipitações.

Para alíquotas de 30 mL dessa água extraída foram adicionados  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  do padrão multielementar de ETR e testadas as eficiências de pré-concentração, utilizando-se diferentes quantidades de  $\text{Fe}^{3+}$  (2, 4 e 8 mg). O procedimento adotado em cada alíquota está resumido na Tabela 21, ressaltando-se que todos os precipitados foram deixados em repouso com a solução-mãe, pelo mesmo período (cerca de 15 horas).

A matriz de pré-concentração das águas apresentou um teor de  $\text{Fe}^{3+}$  elevado, capaz de provocar uma supressão dos sinais dos analitos, em comparação com os sinais do meio aquoso puro, se fosse diretamente introduzido no plasma. Conseqüentemente, os valores quantificados nas amostras estariam abaixo do valor real. Para evitar esse tipo de erro sistemático causado pela matriz, as soluções para calibração foram feitas por diluição da solução padrão em meio de  $\text{Fe}^{3+}$ , na mesma concentração de cada teste. As leituras foram realizadas no ICP-MS ELAN 6000, usando-se Tb para padronização interna. Os resultados são apresentados na Tabela 22.

Para efeito de comparação, foram preparados precipitados de  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  com 2, 4 e 8 mg de  $\text{Fe}^{3+}$ , aos quais se adicionou a mesma fortificação dos ETR utilizada na amostra E0803. Tais soluções comparativas, simulando 100% de eficiência de co-precipitação, deveriam apresentar valores maiores de recuperação (Tabela 22). Isso não ocorreu devido ao ajuste realizado pelo Tb, presente na fortificação (*spike*) e também usado como padrão interno. Portanto, os dados da Tabela 22, como ensaio preliminar de otimização, devem ser analisados apenas comparativamente. Nesse contexto, pelos dados relativos de recuperação, pode-se observar que ao dobrar ou mesmo quadruplicar a massa de  $\text{Fe}^{3+}$  na co-precipitação, não houve aumento significativo na eficiência da pré-concentração. Portanto, para minimizar possíveis interferências não espectrais causadas pela maior concentração de ferro introduzida, optou-se pelo uso de 2 mg de Fe.

No que se refere às outras condições experimentais na co-precipitação, da mesma forma que ocorreu com a variação da massa de ferro, não há diferenças expressivas de recuperação. Para a massa de 2 mg de  $\text{Fe}^{3+}$  notou-se uma recuperação ligeiramente melhor para a adição do precipitante  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (Tabela 21)

à solução aquecida, quando comparada com a adição de  $\text{Fe}^{3+}$  a temperatura ambiente.

Tabela 21: Procedimentos adotados para o teste de co-precipitação de ETR, utilizando-se diferentes massas de  $\text{Fe}^{3+}$ , 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.

| Replicata N°             | Condições de co-precipitação |                                   |     |         |    |     | Lavagem do ppt. |   |
|--------------------------|------------------------------|-----------------------------------|-----|---------|----|-----|-----------------|---|
|                          | Ordem e condições de adição  |                                   |     | T (°C)  |    | Sim |                 |   |
|                          |                              |                                   |     | repouso |    |     |                 |   |
|                          | Fe <sup>3+</sup>             | NH <sub>3</sub> .H <sub>2</sub> O | °C  | 25      | 50 |     |                 |   |
| 2 mg de Fe <sup>3+</sup> |                              |                                   |     |         |    |     |                 |   |
| 1                        | x                            |                                   | 100 | x       |    |     |                 | x |
| 2                        | x                            |                                   | 100 | x       |    |     |                 | x |
| 3                        | x                            |                                   | 55  |         | x  |     |                 | x |
| 4                        |                              | x                                 | 100 | x       |    |     |                 | x |
| 5                        |                              | x                                 | 55  |         | x  |     |                 | x |
| 6                        |                              | x                                 | 55  | x       |    |     |                 | x |
| 4 mg de Fe <sup>3+</sup> |                              |                                   |     |         |    |     |                 |   |
| 7                        |                              | x                                 | 100 |         |    |     |                 | x |
| 8                        | x                            |                                   | 100 |         |    |     |                 | x |
| 9                        |                              | x                                 | 100 |         | x  |     |                 | x |
| 10                       | x                            |                                   | 100 |         | x  |     |                 | x |
| 8 mg de Fe <sup>3+</sup> |                              |                                   |     |         |    |     |                 |   |
| 11                       |                              | x                                 | 100 |         |    |     |                 | x |
| 12                       | x                            |                                   | 100 |         |    |     |                 | x |
| 13                       |                              | x                                 | 100 |         | x  |     |                 | x |
| 14                       | x                            |                                   | 100 |         | x  |     |                 | x |

Tabela 22: Comparação dos valores de recuperação de alguns ETR, utilizando-se diferentes massas de Fe para a técnica de co-precipitação.

| Replic.   | PI -Tb  | Recuperações (%)  |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-----------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Nº        | Intens. | <sup>139</sup> La | <sup>140</sup> Ce | <sup>153</sup> Eu | <sup>158</sup> Gd | <sup>160</sup> Gd | <sup>164</sup> Dy | <sup>165</sup> Ho | <sup>175</sup> Lu |
| Branco    | 66505   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| 1         | 136496  | 51                | 73                | 50                | 51                | 53                | 48                | 52                | 48                |
| 2         | 118954  | 55                | 81                | 56                | 57                | 58                | 58                | 62                | 57                |
| 3         | 140298  | 54                | 74                | 55                | 56                | 56                | 54                | 59                | 51                |
| <b>4</b>  | 141228  | 58                | 85                | 59                | 60                | 64                | 60                | 67                | 59                |
| 5         | 149151  | 58                | 82                | 56                | 59                | 62                | 60                | 65                | 57                |
| 6         | 150519  | 58                | 80                | 58                | 56                | 56                | 57                | 63                | 56                |
| 2 mg *    | 137992  | 56                | 81                | 57                | 57                | 56                | 56                | 63                | 54                |
| 7         | 124322  | 53                | 75                | 54                | 57                | 56                | 56                | 61                | 58                |
| 8         | 122986  | 45                | 61                | 41                | 44                | 42                | 43                | 49                | 45                |
| 9         | 146300  | 50                | 70                | 49                | 54                | 51                | 51                | 54                | 50                |
| <b>10</b> | 127113  | 63                | 85                | 60                | 64                | 65                | 64                | 70                | 64                |
| 4 mg *    | 129866  | 55                | 72                | 53                | 57                | 54                | 56                | 64                | 57                |
| 11        | 113963  | 55                | 74                | 54                | 56                | 59                | 57                | 62                | 60                |
| 12        | 118473  | 55                | 77                | 56                | 59                | 57                | 58                | 63                | 60                |
| 13        | 124172  | 57                | 79                | 56                | 59                | 56                | 56                | 62                | 59                |
| <b>14</b> | 115960  | 59                | 80                | 57                | 60                | 59                | 59                | 65                | 60                |
| 8 mg *    | 116357  | 56                | 74                | 55                | 58                | 57                | 57                | 63                | 60                |

(\*) Mesma solução e concentração usada na fortificação adicionada ao precipitado de 2, 4 e 8 mg Fe(OH)<sub>3</sub> e solubilizado nas condições das amostras

Com o objetivo de verificar a eficiência da recuperação, utilizando-se 2 mg de Fe<sup>+3</sup> e trabalhando-se na faixa do pH entre 8 e 9, foram preparados testes nos quais a fortificação com ETR ocorreu ao nível de 15 ug L<sup>-1</sup>. Essa solução de ETR foi preparada a partir de padrões monoelementares disponíveis no laboratório da PUC-Rio, na qual não se incluiu o elemento Lu para ser usado como padrão interno. Esses padrões monoelementares foram previamente intercalibrados com o padrão multielementar PE-17. Do mesmo modo que no teste anterior, as curvas analíticas contiveram Fe<sup>3+</sup> (2 mg L<sup>-1</sup>) para assemelhamento com as amostras a serem analisadas. As condições experimentais de cada teste e os resultados de recuperação estão resumidas na Tabela 23 e na 24, respectivamente.

Com relação à correção das interferências não espectrais, o sinal do padrão interno (<sup>175</sup>Lu) apresentou-se bem estável neste teste, mantendo-se no nível da intensidade observada para o branco. Com relação aos valores de recuperação obtidos, o mais baixo foi de 76,1% para o <sup>140</sup>Ce nas condições da replicata nº 18, mas, em média, sua recuperação foi de 82% (Tabela 24). As condições

experimentais mais vantajosas para a co-precipitação (e utilizadas na continuação deste trabalho) foram as indicadas para a alíquota 19. Ou seja, em uma alíquota de 30 mL de água extraída do óleo, onde se acrescentaram 2 mg de  $\text{Fe}^{3+}$ , foi feita a adição lenta de  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  a temperatura de ebulição, sob forte agitação; o precipitado obtido foi deixado a temperatura ambiente por pelo menos 24 horas, depois lavado com água Milli-Q alcalinizada com  $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$  (pH = 8) e, finalmente, solubilizado a quente em  $\text{HNO}_3$  5% m/v. Esse procedimento, além de simples e prático, apresentou-se eficiente para a recuperação praticamente quantitativa de ETR (faixa de recuperação: 84,9% -113%).

Tabela 23: Variação dos parâmetros experimentais para a co-precipitação dos ETR com 2 mg de  $\text{Fe}^{3+}$ .

| Condições de co-precipitação                       |                  |               |                |    |            |     |
|----------------------------------------------------|------------------|---------------|----------------|----|------------|-----|
| Replic.                                            | Ordem de adição  |               | T (°C) repouso |    | Lavagem pp |     |
| Nº                                                 | $\text{Fe}^{3+}$ | $\text{NH}_3$ | 25             | 50 | Sim        | Não |
| Fortificação: 15 $\mu\text{g L}^{-1}$ ETR (sem Lu) |                  |               |                |    |            |     |
| 15                                                 | x                |               | x              |    |            | x   |
| 16                                                 | x                |               |                | x  | x          |     |
| 17                                                 |                  | x             |                | x  | x          |     |
| 18                                                 |                  | x             | x              |    | x          |     |
| 19                                                 | x                |               | x              |    | x          |     |
| 20                                                 |                  | x             |                | x  | x          |     |

Tabela 24: Recuperação de ETR em amostras fortificadas com 15  $\mu\text{g L}^{-1}$  destes elementos após co-precipitação com 2 mg de  $\text{Fe}^{3+}$ .

| Repl.     | I*  | Recuperação (%)   |                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
|-----------|-----|-------------------|-----------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
|           | Nº  | <sup>175</sup> Lu | <sup>89</sup> Y | <sup>139</sup> La | <sup>140</sup> Ce | <sup>141</sup> Pr | <sup>143</sup> Nd | <sup>153</sup> Eu | <sup>160</sup> Gd | <sup>159</sup> Tb | <sup>164</sup> Dy | <sup>165</sup> Ho | <sup>169</sup> Tm |
|           | Br  | 148               |                 |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |                   |
| 15        | 147 | 93,8              | 94,2            | 83,8              | 109               | 112               | 95,1              | 103               | 88,0              | 98,8              | 98,6              | 103               |                   |
| 16        | 149 | 96,9              | 96,7            | 85,6              | 110               | 115               | 98,3              | 102               | 90,5              | 102               | 101               | 107               |                   |
| 17        | 150 | 93,6              | 92,8            | 82,5              | 108               | 111               | 91,4              | 101               | 88,9              | 97,0              | 95,1              | 103               |                   |
| 18        | 149 | 84,1              | 86,3            | 76,1              | 98,3              | 102               | 88,1              | 95,5              | 83,7              | 94,1              | 91,0              | 98,9              |                   |
| <b>19</b> | 145 | 99,1              | 96,7            | 84,9              | 109               | 113               | 95,9              | 105               | 88,9              | 99,2              | 99,3              | 106               |                   |
| 20        | 145 | 94,6              | 93,1            | 81,2              | 106               | 113               | 91,8              | 101               | 87,5              | 96,0              | 96,0              | 102               |                   |

I\* = Intensidade do PI (cps/ $10^6$ )  $^{175}\text{Lu}$  (PI)

#### **4.5.**

#### **Análise dos constituintes inorgânicos no óleo**

Entre as principais fontes geradoras de variabilidade em análises químicas está a amostragem. Nesse aspecto, a análise total do óleo requer muito cuidado, pois a partir de uma matriz extremamente heterogênea, são retiradas alíquotas inferiores a 1g para o pré-tratamento, quer seja via decomposição ácida ou emulsionamento. Para a obtenção de resultados confiáveis, é imprescindível um pré-aquecimento em banho-maria a 40 °C, por alguns minutos, do frasco de onde a alíquota será retirada, seguida de forte homogeneização (manual ou preferencialmente em Vórtex) para, então, essa alíquota ser tomada, após o frasco de origem ter atingido a temperatura ambiente (NIST, 2002).

A análise do óleo foi realizada por duas metodologias diferentes com o objetivo de se obter o máximo de informações sobre as concentrações dos seus constituintes inorgânicos.

##### **4.5.1.**

##### **Análise das amostras de óleo bruto após decomposição ácida oxidante assistida por microondas**

O procedimento de decomposição de óleo bruto no digestor de microondas (item 3.7.1 – pág. 71) foi desde o início do trabalho aplicado às amostras, pois já estava bem estabelecido na PUC-Rio por trabalhos anteriores (Fonseca, 2000; Duyck, 2001). Para a decomposição, foram usados 2,5 mL de HNO<sub>3</sub> 65% e 3,0 mL de peridrol (peróxido de hidrogênio 30%). Essa metodologia foi empregada não apenas para amostras, como também ao MRC NIST 1634c, com o objetivo de avaliar a metodologia analítica. A digestão de óleo cru se mostrou muito mais rápida e simples do que foi verificado para a amostra de referência (1634c) que, por ser um resíduo de óleo combustível, apresentava uma viscosidade até 10 vezes maior do que os óleos estudados.

##### **4.5.1.1.**

##### **Curvas analíticas**

A Figura 20 exemplifica curvas analíticas obtidas para a quantificação da amostras decompostas em microondas e analisadas pela técnica de ICP OES.

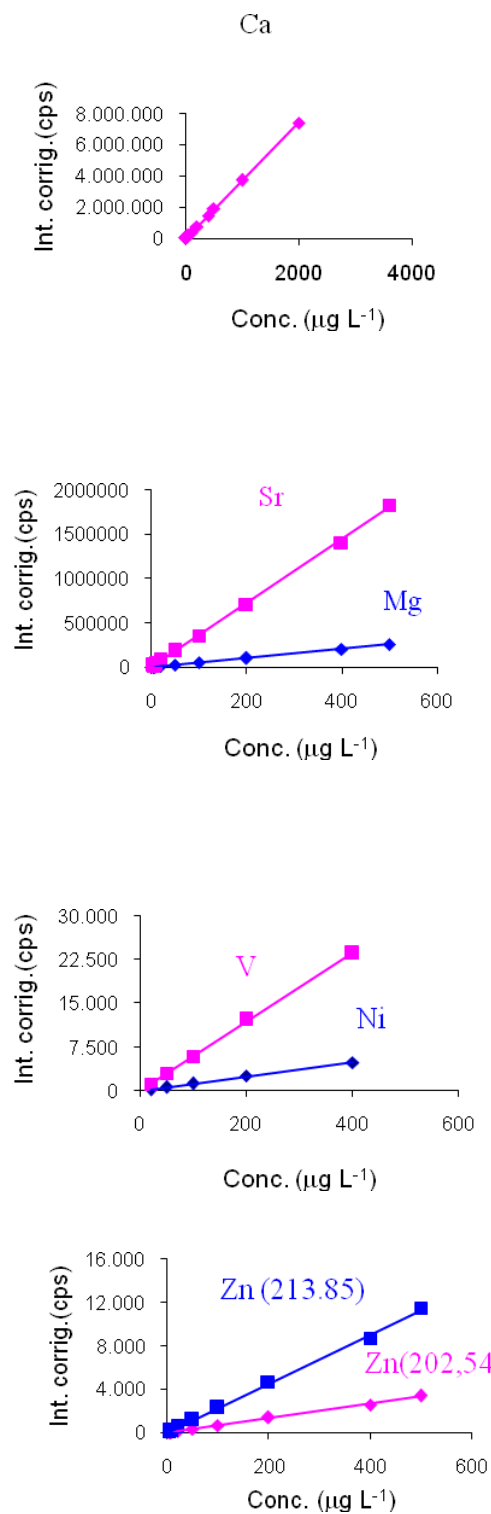


Figura 20: Exemplos de curvas analíticas para determinação de elementos por ICP OES em amostras de óleo resultantes da decomposição ácida oxidante assistida por microondas.

Obteve-se, em geral, boa linearidade das curvas analíticas na faixa de concentração estudada (Figura 20 e Tabela 25). Os maiores limites de detecção foram observados para Ca ( $17,0 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Mg ( $6,47 \mu\text{g L}^{-1}$ ), Si ( $6,09 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e Al ( $4,92 \mu\text{g L}^{-1}$ ). O elemento Na, por sua vez, apresentou dentre todos os investigados uma correlação linear um pouco mais baixa, podendo-se recorrer ao ajuste quadrático para melhorar este valor. Avaliando as características de desempenho da metodologia através dos parâmetros analíticos de sensibilidade, de limite de detecção e do limite de quantificação, pode-se notar que em virtude dos valores apresentados, alguns elementos como Ca, Si, Al, B, Zn e Fe não foram incluídos na caracterização de grande parte das amostras.

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  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

| Elemento ( $\lambda$ , nm) | S(cps/ $\mu\text{g L}^{-1}$ ) | ( $R^2$ ) | BEC   | LD   | LQ   | LQ*   |
|----------------------------|-------------------------------|-----------|-------|------|------|-------|
| Na (589,592)               | 985                           | 0,9938    | 89,5  | 1,71 | 5,70 | 0,46  |
| K (766,490)                | 518                           | 0,9966    | 695   | 1,14 | 3,80 | 0,30  |
| Li (670,784)               | 9.128                         | 0,9994    | 0,076 | 0,05 | 0,16 | 0,012 |
| Mg (280,271)               | 515                           | 0,9997    | 269   | 6,47 | 21,6 | 1,7   |
| Ca (393,366)               | 3.727                         | 0,9999    | 1797  | 17,0 | 56,6 | 4,5   |
| Sr (407,771)               | 3.604                         | 0,9994    | 1,77  | 0,11 | 0,37 | 0,029 |
| Ba (455,403)               | 7.792                         | 0,9998    | 0,388 | 0,04 | 0,14 | 0,011 |
| Ni (231,604)               | 12,4                          | 0,9992    | 6,16  | 1,45 | 4,82 | 0,39  |
| V (292,402)                | 59,6                          | 0,9996    | 0,781 | 0,68 | 2,25 | 0,18  |
| Al (396,153)               | 104                           | 0,9997    | 273   | 4,92 | 16,4 | 1,3   |
| Zn (202,548)               | 6,68                          | 0,9989    | 179   | 2,39 | 7,95 | 0,64  |
| Zn (213,857)               | 22,6                          | 0,9988    | 101   | 1,72 | 5,72 | 0,46  |
| Fe (238,204)               | 19,3                          | 0,9994    | 32,9  | 1,30 | 4,33 | 0,35  |
| Mn (257,610)               | 249                           | 0,9996    | 0,271 | 0,11 | 0,37 | 0,030 |
| Co (228,616)               | 9,92                          | 0,9999    | 0,250 | 1,23 | 4,09 | 0,33  |
| B (249,677)                | 23,7                          | 0,9990    | 10,2  | 2,36 | 7,86 | 0,63  |
| Si (251,611)               | 7,27                          | 0,9989    | 30,8  | 6,09 | 20,3 | 1,6   |

\*LQ= limite de quantificação x fator de diluição = 80, utilizado na maioria das amostras.

#### 4.5.2.

##### **Análise do óleo na forma de microemulsão**

Outra técnica empregada para a determinação dos constituintes inorgânicos totais do óleo foi baseada na formação de microemulsões de óleo em água (Lord, 1991). Esse procedimento se mostrou muito simples e rápido. No contexto deste trabalho, para a caracterização dos constituintes inorgânicos dos óleos, uma das dificuldades encontradas foi a não-disponibilidade do emulsificante Triton X-100 com alta pureza. Procurou-se um produto capaz de produzir baixos valores de branco para a maior parte dos elementos em estudo. O melhor produto encontrado, contudo, apresentou uma concentração tão elevada de Na e K, que inviabilizou a determinação desses elementos.



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.

Para análise das microemulsões, pelo fato de serem constituídas por 95% de água, não se verificam os problemas causados pela presença de carbono no plasma. Na técnica de ICP OES, na qual o posicionamento da tocha é geralmente perpendicular, a presença de carbono no plasma pode provocar espalhamento de luz ou absorção, prejudicando os limites de detecção, sem maiores comprometimentos para o equipamento. Na técnica de ICP-MS, entretanto, o carbono pode se dirigir para o interior do espectrômetro através da interface sob vácuo, depositando-se nas lentes iônicas e obstruindo o conjunto amostrador e *skimmer*. Para promover a oxidação completa do carbono, normalmente, são utilizadas pequenas proporções de oxigênio misturado ao argônio (Duyck, 2002). Esse procedimento foi desnecessário no caso da introdução das microemulsões nas duas técnicas de ICP.

Conforme indicado por Lord (1991), na técnica de ICP-MS foram observados melhores resultados, utilizando-se uma câmara de nebulização refrigerada na temperatura de 10 °C. Nas análises feitas por ICP OES, optou-se por um nebulizador adequado para o trabalho com suspensões (*slurry*), capaz de tolerar particulados acima de 150 µm. Observou-se que o nebulizador concêntrico do tipo *Conikal*, ao longo do uso com emulsões, apresentou entupimento, provavelmente pelo depósito de parafinas pesadas presentes no óleo e não totalmente desintegradas na emulsão.

#### **4.5.2.1. Curvas analíticas**

A Figura 22 ilustra curvas analíticas típicas obtidas para análise de microemulsão de óleo bruto por ICP OES, com calibração externa e correção por padronização interna, utilizando-se Sc. Na Figura 23 são apresentadas algumas curvas para a mesma determinação por ICP-MS. As Tabelas 26 e 27 resumem alguns parâmetros de desempenho do método. As correlações apresentaram valores bem próximos ou iguais à unidade para vários analitos, excetuando-se Ca (0,9972), Si (0,9944) e B (0,9918).

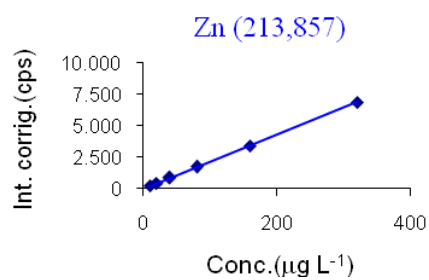
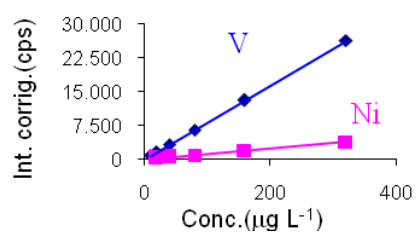
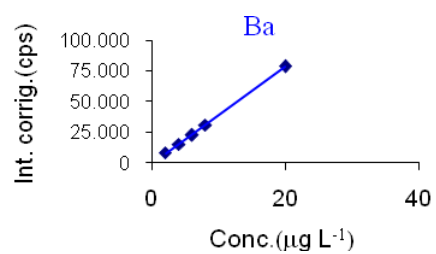
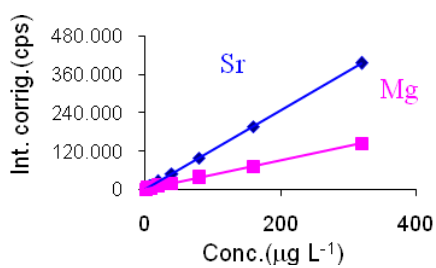


Figura 22: Exemplos de curvas analíticas utilizadas para análise de microemulsões de óleo bruto, pela técnica de ICP OES, com padrões organometálicos para a calibração.

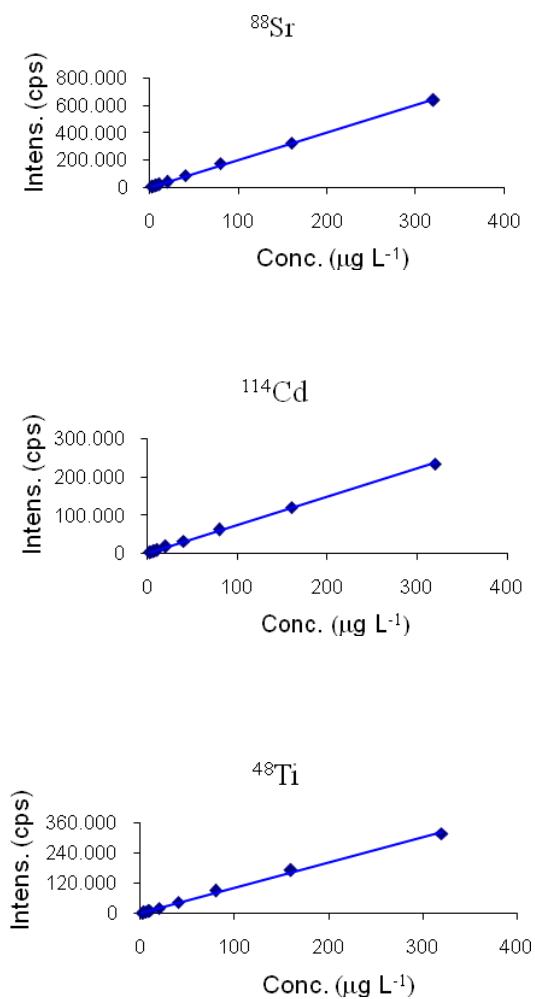


Figura 23: Exemplos de curvas analíticas utilizadas para análise de microemulsões de óleo bruto, pela técnica de ICP-MS, com padrões organometálicos para a calibração.

Tabela 26: Parâmetros analíticos da quantificação do petróleo por ICP OES via microemulsão: sensibilidade (S, em 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  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

| Elemento ( $\lambda$ , nm) | S     | ( $R^2$ ) | BEC  | LD   | LQ   | LQ*   |
|----------------------------|-------|-----------|------|------|------|-------|
| Na (589,592)               | 49,5  | 0,9992    | 95   | 24   | 78   | 7,8   |
| Mg (280,271)               | 452   | 0,9998    | 1,3  | 0,10 | 0,33 | 0,033 |
| Ca (393,366)               | 3.056 | 0,9972    | 5,7  | 0,17 | 0,56 | 0,056 |
| Sr (407,771)               | 1.233 | 1,00      | 0,23 | 0,07 | 0,22 | 0,022 |
| Ba (455,403)               | 3.908 | 0,9996    | 0,03 | 0,05 | 0,17 | 0,017 |
| Ni (231,604)               | 11,8  | 1,00      | 3,7  | 3,3  | 11   | 1,09  |
| V (292,402)                | 82,1  | 1,00      | 5,6  | 0,65 | 2,2  | 0,22  |
| Al (396,153)               | 67    | 0,9997    | 48   | 1,20 | 4,0  | 0,40  |
| Zn (213,857)               | 21,5  | 0,9999    | 63   | 1,71 | 5,7  | 0,57  |
| Fe (238,204)               | 19,2  | 0,9999    | 4,6  | 1,02 | 3,4  | 0,34  |
| Fe (259,939)               | 67,1  | 0,9999    | 2,0  | 0,62 | 2,1  | 0,21  |
| Mn (257,610)               | 236   | 1,00      | 0,90 | 0,17 | 0,58 | 0,058 |
| Co (228,616)               | 10,3  | 1,00      | 0,32 | 1,5  | 5,0  | 0,51  |
| B (249,677)                | 22,8  | 0,9918    | 53   | 31   | 104  | 10,4  |
| Si (251,611)               | 8,01  | 0,9944    | 3076 | 8,4  | 28   | 2,8   |
| Ti (334,940)               | 233   | 0,9999    | 1,0  | 0,31 | 1,0  | 0,10  |

\*LQ = limite de quantificação x 100 (fator de diluição geralmente usado nas amostras).

Tabela 27: Parâmetros analíticos da quantificação de alguns elementos do petróleo por microemulsão pela técnica de ICP-MS: sensibilidade (S, em 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  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

| Isótopo           | S     | ( $R^2$ ) | BEC  | LD   | LQ   | LQ*   |
|-------------------|-------|-----------|------|------|------|-------|
| $^{47}\text{Ti}$  | 104   | 0,9943    | 1,6  | 2,5  | 8,3  | 0,83  |
| $^{48}\text{Ti}$  | 1.015 | 0,9980    | 0,09 | 0,52 | 1,7  | 0,17  |
| $^{55}\text{Mn}$  | 1.736 | 0,9987    | 0,04 | 0,12 | 0,42 | 0,042 |
| $^{59}\text{Co}$  | 1.761 | 0,9970    | 0,03 | 0,09 | 0,31 | 0,031 |
| $^{88}\text{Sr}$  | 2.019 | 0,9992    | 0,03 | 0,09 | 0,32 | 0,032 |
| $^{114}\text{Cd}$ | 739   | 0,9993    | 0,06 | 0,15 | 0,49 | 0,049 |
| $^{138}\text{Ba}$ | 3.372 | 0,9998    | 0,06 | 0,19 | 0,63 | 0,063 |
| $^{208}\text{Pb}$ | 2.703 | 0,9997    | 0,03 | 0,08 | 0,26 | 0,026 |
| $^{207}\text{Pb}$ | 1.106 | 0,9999    | 0,04 | 0,11 | 0,38 | 0,038 |

LQ\* = limite de quantificação x 100 (fator de diluição geralmente usado nas amostras)

As sensibilidades, quando comparadas com a decomposição em sistema de microondas (Tabela 25), não apresentaram diferenças significativas para grande parte dos elementos. O Li não foi analisado por estar ausente do padrão Conostan S21 usado na calibração externa. Conforme mencionado, o K foi excluído devido aos elevados valores desse elemento observados no branco, proveniente do Triton X-100. Quando comparados os limites de detecção e quantificação dos dois métodos (considerando os respectivos fatores de diluição de cada técnica), observa-se expressiva vantagem da microemulsão para as determinações de Mg ( $\text{LQ}^*_{\text{digestão}} = 53 \text{ LQ}^*_{\text{emulsão}}$ ) e Ca ( $\text{LQ}^*_{\text{digestão}} = 81 \text{ LQ}^*_{\text{emulsão}}$ ), que são analitos importantes para a análise de águas conatas. Em contraposto, a decomposição apresentou-se mais vantajosa para a determinação de Na ( $\text{LQ}^*_{\text{emulsão}} = 17 \text{ LQ}^*_{\text{digestão}}$ ). Os elevados limites observados para B e Si são provenientes do ácido utilizado para acidificação das microemulsões, pois o ácido, mesmo após o processo de purificação por bi-subdestilação, carrega elementos constituintes do vidro utilizado para armazenagem (borosilicatos).

#### 4.5.3.

#### **Avaliação das metodologias de análise dos constituintes inorgânicos do óleo**

Não há disponibilidade no mercado de materiais de referência certificados, adequados em relação à matriz e à faixa de concentração de analitos de interesse presentes no óleo bruto. O MRC NIST 1634c (resíduo de óleo combustível) foi o único disponível para este estudo, com apenas cinco elementos determinados, dos quais apenas os três certificados foram testados (Ni, V e Co). Os outros dois elementos (Na e Ba) têm suas concentrações apenas “informadas”, em virtude da alta heterogeneidade do material, conforme indicado no seu certificado de análise.

Com relação às soluções resultantes da decomposição dos óleos testes e do NIST 1634c, observou-se nas análises preliminares que as composições inorgânicas não eram muito diferentes dos elementos certificados Ni e V. A concentração desses elementos na maioria dos óleos situa-se na faixa de 13-24  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Ni e 15-28  $\mu\text{g g}^{-1}$  para V, próximos desse MRC (Tabela 28). O cobalto, cuja concentração na amostra certificada está na faixa de  $\text{ng g}^{-1}$ , não pode ser determinado em muitas amostras deste estudo. Os elementos Ni e V estão preferencialmente ligados à fase orgânica (asfaltenos) do óleo. O mesmo foi observado para o Co (Duyck et al., 2002). O Ba e o Na, que poderiam representar os elementos associados à fase aquosa, têm as suas concentrações apenas “indicados” no NIST 1634c. Assim, esse material de referência, além de possuir propriedades físico-químicas muito diferentes das amostras em estudo, reporta como elementos certificados apenas aqueles associados preferencialmente ao óleo (V, Ni).

Utilizando-se esse material com o objetivo de uma validação parcial, foi feita uma comparação dos resultados obtidos nas determinações realizadas pela técnica de ICP OES e ICP-MS (Tabela 28). Os resultados foram satisfatórios apenas para vanádio, pois para os outros elementos certificados (Ni e Co) observaram-se erros significativos.

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  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

| Elemento ( $\lambda$ ) | ICP OES           | Certificado (Indicado)* | ICP-MS            | Isótopo           |
|------------------------|-------------------|-------------------------|-------------------|-------------------|
| Na (589,592)           | $37,6 \pm 1,1$    | (37)*                   | $38,0 \pm 13,4$   | $^{23}\text{Na}$  |
| Ba (455,403)           | $3,13 \pm 0,08$   | (1,8)*                  | $2,93 \pm 0,34$   | $^{138}\text{Ba}$ |
| Ni (231,604)           | $11,8 \pm 0,4$    | $17,54 \pm 0,21$        | $9,72 \pm 0,55$   | $^{62}\text{Ni}$  |
| V (292,402)            | $26,9 \pm 0,3$    | $28,19 \pm 0,4$         | $26,0 \pm 2,0$    | $^{51}\text{V}$   |
| Co (228,616)           | $0,107 \pm 0,005$ | $0,151 \pm 0,0051$      | $0,106 \pm 0,017$ | $^{59}\text{Co}$  |

Melhores resultados foram obtidos com a técnica de microemulsão. A Tabela 29 resume os resultados com o MRC NIST 1634c, utilizando-se diferentes fatores de diluição (água-óleo). Com relação aos dois elementos estudados, observa-se uma concordância satisfatória na média entre os resultados da análise realizada por ICP OES na diluição em torno de 100 vezes. Nessa mesma diluição, em ICP-MS, observou-se melhor concordância para o Ni.

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  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

| Replicata      | Diluição | ICP OES          |                 | Diluição | ICP-MS           |                 |
|----------------|----------|------------------|-----------------|----------|------------------|-----------------|
|                |          | Ni               | V               |          | Ni               | V               |
| 1              | 101      | 18,0             | 28,5            | 101      | 18,4             | 27,7            |
| 2              | 103      | 18,1             | 28,9            | 103      | 18,6             | 28,0            |
| 3              | 103      | 17,5             | 27,6            | 103      | 17,2             | 26,3            |
| 4              | 103      | 17,8             | 28,3            | 103      | 17,1             | 26,5            |
| Média $\pm$ DP |          | $17,9 \pm 0,3$   | $28,3 \pm 0,5$  |          | $17,8 \pm 0,8$   | $27,1 \pm 0,9$  |
| Certificado    |          | $17,54 \pm 0,21$ | $28,19 \pm 0,4$ |          | $17,54 \pm 0,21$ | $28,19 \pm 0,4$ |
| 5              | 200      | 15,9             | 25,3            | 200      | 15,9             | 24,6            |
| 6              | 200      | 16,7             | 26,5            | 200      | 17,7             | 26,7            |
| 7              | 203      | 16,2             | 25,6            | 252      | 16,9             | 26,1            |
| 8              | 199      | 16,7             | 26,5            | 250      | 16,8             | 25,4            |
| Média $\pm$ DP |          | $16,4 \pm 0,4$   | $26,0 \pm 0,6$  |          | $16,8 \pm 0,7$   | $25,7 \pm 0,9$  |

A Tabela 30 ilustra valores bem concordantes obtidos com o MRC NIST 1634c, na análise do óleo I/2006 por ICP OES, bem como os baixos desvios das determinações.

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.

| Elemento ( $\lambda$ -nm) | Microemulsão (n = 6) - I/2006 |             |             |
|---------------------------|-------------------------------|-------------|-------------|
|                           | Média                         | DP          | CV(%)       |
| Na (589,592)              | 149                           | 4           | 2,9         |
| Mg (279,553)              | 8,93                          | 0,07        | 0,8         |
| Ca (393,366)              | 25,3                          | 0,38        | 1,5         |
| Sr (421,552)              | 2,84                          | 0,02        | 0,7         |
| Ba (493,408)              | 0,786                         | 0,01        | 1,0         |
| Ni (231,604)              | 8,13                          | 0,07        | 0,9         |
| V (292,402)               | 15,0                          | 0,09        | 0,6         |
| Al (396,153)              | 0,674                         | 0,08        | 11,2        |
| Zn (213,857)              | 0,149                         | 0,01        | 5,5         |
| Fe (259,939)              | 9,95                          | 0,14        | 1,4         |
| Co (228,616)              | 0,207                         | 0,02        | 8,3         |
| NIST 1634c                | Replicata 1                   | Replicata 2 | Certificado |
| Ni (231,604)              | 17,99                         | 17,37       | 17,54       |
| V (292,402)               | 27,74                         | 27,06       | 28,19       |
| Co (228,616)              | 0,143                         | 0,141       | 0,151       |

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 (*High Pressure Asher*, Anton Paar GmbH, Graz, Áustria).

|    | Decomposição |      |       | Microemulsão |       |       | HPA   |       |       |
|----|--------------|------|-------|--------------|-------|-------|-------|-------|-------|
|    | Média        | DP   | CV(%) | Média        | DP    | CV(%) | Média | DP    | CV(%) |
| Na | 910          | 21   | 2,4   | 914          | 68    | 7,4   | 976   | 79    | 8,1   |
| Mg | 30,8         | 1,8  | 5,8   | 32,2         | 0,5   | 1,5   | 29,6  | 2,1   | 7,0   |
| Ca | 102          | 59,4 | 58,1  | 51,8         | 1,55  | 3,0   | 53,2  | 5,1   | 9,5   |
| Sr | 5,21         | 0,21 | 4,1   | 5,85         | 0,08  | 1,3   | 5,19  | 0,43  | 8,3   |
| Ba | 0,44         | 0,23 | 52,6  | 0,038        | 0,011 | 28,3  | 0,045 | 0,022 | 48,2  |
| Ni | 17,7         | 0,6  | 3,2   | 19,0         | 0,3   | 1,4   | 20,3  | 0,8   | 4,1   |
| V  | 26,4         | 1,3  | 4,9   | 26,3         | 0,5   | 2,0   | n.d.  |       |       |

Na Tabela 31 em geral, observa-se satisfatória concordância dos resultados obtidos com as três técnicas diferentes de pré-tratamento. Exceções são Ca e Ba, em que se notam discrepâncias não apenas na repetitividade das medições, mas também no valor médio obtido, bem mais alto na técnica de decomposição em sistema de microondas. Isso parece indicar problemas de contaminação dos recipientes de Teflon disponíveis para este trabalho, os quais se já encontram em estado avançado de desgaste. A pior repetitividade observada para o elemento Ba nas outras duas técnicas (microemulsão e de HPA- *High Pressure Asher*) provavelmente é resultado da baixa concentração desse elemento no óleo ( $< 0,05 \mu\text{g g}^{-1}$ ), a qual dificulta a sua determinação.

#### 4.6.

#### **Caracterização química das águas associadas ao petróleo**

Para a descrição da composição química das águas estudadas é imprescindível fazer-se alusão ao ambiente de sua origem. Contudo, no contexto deste trabalho, por razões de sigilo, os dados referentes à forma de amostragem, localização, profundidade e dados de produção não estão disponíveis ou são escassos.

A origem da Bacia de Campos está relacionada ao processo de formação do Oceano Atlântico, que resultou em distintas megasequências sedimentárias. Sabe-se que a maioria dos reservatórios estudados são turbiditos ricos em areia, envolvidos por folhelhos e marga (calcário argiloso), de origem marinha e pertencentes à Megasequência Marinha Transgressiva, que data do período terciário (Oligoceno-Mioceno). Os depósitos de evaporitos da Megasequência Transicional Evaporítica, que se estendem abaixo de muitos reservatórios estudados, desempenham importante papel na composição das águas conatas (Bezerra et al., 2004). A proximidade dos reservatórios dos domos de sal, dispostos abaixo, e a migração dos fluidos ao longo de caminhos formados por material altamente poroso e permeável têm grande influência na composição da água conata.

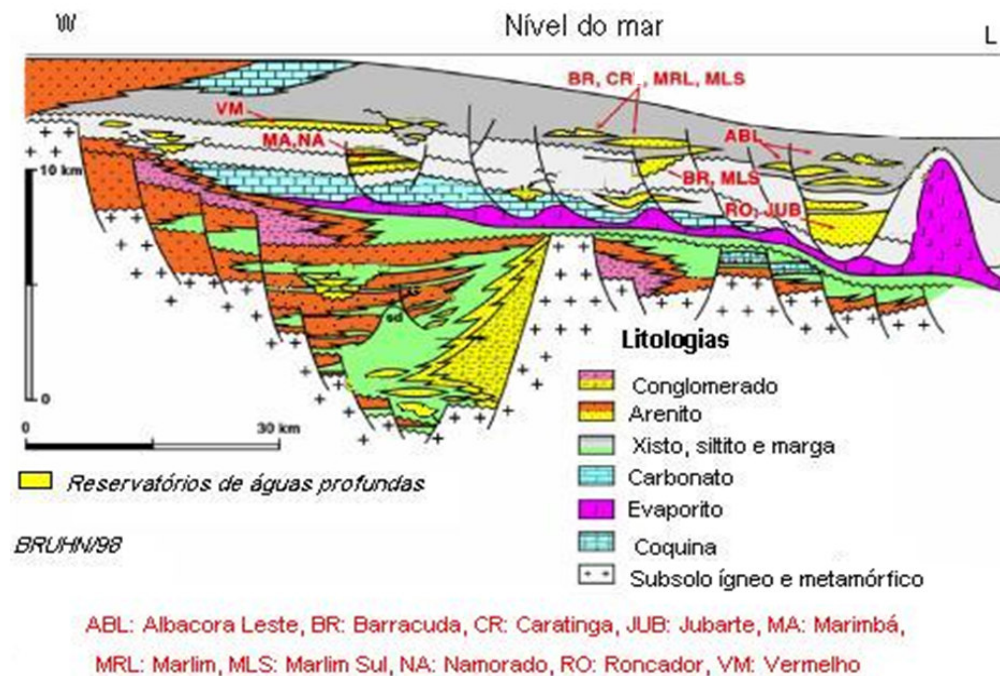


Figura 24: Seção geológica generalizada da bacia de Campos (RJ, Brasil). Principais reservatórios de turbiditos (amarelo); adaptado de Bruhn (1998); Bruhn et al., (2003).

As águas extraídas das amostras de petróleo apresentaram um total de sólidos dissolvidos (SDT) que variaram de  $9,0 \text{ g L}^{-1}$  (óleo U0405) até  $173 \text{ g L}^{-1}$  (óleo Z0405), indicando que algumas amostras apresentaram salinidade de cerca de quatro vezes acima e outras, quatro vezes abaixo da salinidade do mar. As Tabelas 32 a 36 reúnem os resultados de algumas águas representativas de diferentes campos; as composições das outras águas foram incluídas no Anexo I. É importante ressaltar que o valor de pH registrado foi obtido, após o processo de separação da pequena fração de água associada ao óleo e sua diluição em todo o volume de água Milli-Q usado na extração. Portanto esse valor não expressa o pH da água original, embora seja indicativo da maior ou menor acidez do meio, resultante da presença de ácidos orgânicos e bicarbonato residual.

Observou-se uma variação muito grande no teor de água associada às amostras de petróleo (vide Tabelas 3 - pág. 49 e 39 -pág. 131), entre 0,1% até 46%, apresentando a grande maioria das amostras recebidas concentrações muito baixas ( $< 0,5\%$ ). Isso, inevitavelmente, tem prejudicado a confiabilidade dos resultados

analíticos para os elementos traços, pois muitos deles precisavam ser determinados perto do limite de quantificação das metodologias empregadas.

Embora não se tenham informações mais detalhadas sobre a exata origem dos óleos e do ambiente geológico-geoquímico dos poços e reservatórios de onde foram extraídos, será apresentada nos próximos capítulos uma pequena discussão sobre a composição química das águas associadas. Isso será feito com o objetivo de se procurar indicadores geoquímicos, que possam auxiliar na distinção entre águas conatas (águas de formação) e as já “contaminadas” com água do mar (p.ex. águas de produção).

Tabela 32: Concentração de elementos menores e traços, incluindo os ETR, determinados na água extraída do óleo ES e outros parâmetros de caracterização.

| Óleo ES                         |                    |       |       |   | Água extraída                               |                    |   |
|---------------------------------|--------------------|-------|-------|---|---------------------------------------------|--------------------|---|
| Visc (mPa s) : 419              |                    |       |       |   | pH (25 °C) = 4,95                           |                    |   |
| d (g mL <sup>-1</sup> ): 0,9746 |                    |       |       |   | SDT (mg L <sup>-1</sup> ) - medido: 105.759 |                    |   |
| % H <sub>2</sub> O (v/v): 18,4  |                    |       |       |   | Salinidade (NaCl): 156.628                  |                    |   |
| Constituintes na água extraída  |                    |       |       |   |                                             |                    |   |
| *                               | mg L <sup>-1</sup> | DP    | CV(%) | n | ETR **                                      | mg L <sup>-1</sup> | n |
| Na                              | 52.456             | 421   | 0,80  | 6 | Y                                           | 1,72               | 2 |
| K                               | 424                | 29    | 6,84  | 6 | La                                          | 1,69               | 2 |
| Li                              | 9,99               | 0,18  | 1,79  | 6 | Ce                                          | 1,91               | 2 |
| Mg                              | 991                | 19    | 1,95  | 6 | Pr                                          | 0,132              | 2 |
| Ca                              | 5.867              | 52    | 0,88  | 6 | Nd                                          | 0,462              | 2 |
| Sr                              | 539                | 33    | 6,07  | 6 | Sm                                          | 0,133              | 2 |
| Ba                              | 243                | 2     | 0,90  | 6 | Eu                                          | 0,641              | 2 |
| B                               | 48,4               | 2,4   | 4,90  | 3 | Gd                                          | 0,228              | 2 |
| Zn                              | 0,460              | 0,065 | 14,2  | 3 | Tb                                          | 0,032              | 2 |
| Si                              | 13,0               | 0,4   | 3,07  | 3 | Dy                                          | 0,183              | 2 |
| Mn                              | 4,02               | 0,29  | 7,31  | 3 | Ho                                          | 0,042              | 2 |
| Rb                              | 0,960              | 0,020 | 2,0   | 6 |                                             |                    |   |
| Mo                              | 0,020              | 0,001 | 4,2   | 4 |                                             |                    |   |
| Cs                              | <b>0,054</b>       | 0,001 | 1,5   | 6 |                                             |                    |   |

\* ICP OES, ICP-MS: \*\*Quantitativo - *Semiquantitativo (Total Quant)*

Tabela 33: Elementos menores e traços determinados na água do óleo K0305 por ICP OES e outros parâmetros de caracterização.

| Óleo K0305                       |                    |              |            |          |
|----------------------------------|--------------------|--------------|------------|----------|
| Visc (mPa s)                     | 39,31              |              |            |          |
| d (g mL <sup>-1</sup> ):         | 0,894              |              |            |          |
| % H <sub>2</sub> O (v/v):        | 3,60               |              |            |          |
| Água extraída                    |                    |              |            |          |
| pH (25 °C)                       | 4,15               |              |            |          |
| SDT (mg L <sup>-1</sup> )-medido | 113.579            |              |            |          |
| Salinidade (NaCl)                | 115.295            |              |            |          |
| Constituintes na água extraída   |                    |              |            |          |
|                                  | mg L <sup>-1</sup> | DP           | CV (%)     | n        |
| Na                               | 39.682             | 675          | 1,7        | 8        |
| K                                | 268                | 21           | 7,7        | 11       |
| Li                               | 10,9               | 0,3          | 2,6        | 8        |
| Mg                               | 692                | 36           | 5,3        | 11       |
| Ca                               | 3.145              | 72           | 2,3        | 11       |
| Sr                               | 600                | 13           | 2,2        | 11       |
| Ba                               | 117                | 4            | 3,7        | 11       |
| B                                | 55,4               | 6,1          | 11,0       | 11       |
| Mn                               | 0,382              | 0,044        | 11,4       | 11       |
| Co                               | 0,26               | 0,04         | 15,4       | 3        |
| Si                               | 11,4               | 0,8          | 7,0        | 5        |
| <i>Rb</i>                        | <i>0,362</i>       | <i>0,014</i> | <i>3,9</i> | <i>3</i> |
| <i>Mo</i>                        | <i>0,034</i>       | <i>0,002</i> | <i>5,9</i> | <i>3</i> |

ICP-MS- Semiquantitativo

Tabela 34: Concentrações de elementos menores e traços na extração da água conata do óleo H0604 e outros parâmetros de caracterização.

| Óleo H0604                           |                    |       |        | Água extraída                    |       |                    |   |
|--------------------------------------|--------------------|-------|--------|----------------------------------|-------|--------------------|---|
| Visc (mPa s): 498                    |                    |       |        | pH (25 °C) =                     |       | 3,99               |   |
| °API: 18,0                           |                    |       |        | SDT (mg L <sup>-1</sup> )-medido |       | 155.267            |   |
| d (g mL <sup>-1</sup> ): 0,936       |                    |       |        | Salinidade (NaCl)                |       | 134.488            |   |
| %H <sub>2</sub> O (v/v): 0,22 ± 0,01 |                    |       |        |                                  |       |                    |   |
| Constituintes na água extraída       |                    |       |        |                                  |       |                    |   |
| *                                    | mg L <sup>-1</sup> | DP    | CV (%) | n                                | ETR** | µg L <sup>-1</sup> | n |
| Na                                   | 52.121             | 1.276 | 2      | 3                                | Y     | 6,28               | 2 |
| K                                    | 863                | 136   | 16     | 3                                | Nd    | 3,44               | 2 |
| Li                                   | 35,0               | 1,2   | 4      | 3                                | Sm    | 1,72               | 2 |
| Mg                                   | 846                | 21    | 3      | 3                                | Eu    | 1,70               | 2 |
| Ca                                   | 3.055              | 121   | 4      | 3                                | Gd    | 0,943              | 2 |
| Sr                                   | 550                | 15    | 3      | 3                                | Dy    | 0,582              | 2 |
| Ba                                   | 66,6               | 2,7   | 4      | 3                                |       |                    |   |
| B                                    | 43,7               | 2,2   | 5      | 3                                |       |                    |   |
| Mn                                   | 0,313              | 0,018 | 6      | 3                                |       |                    |   |
| Co                                   | 118                | 5     | 4      | 3                                |       |                    |   |
| Ni                                   | 1,37               | 0,17  | 12     | 6                                |       |                    |   |
| Fe                                   | 6,37               |       |        | 2                                |       |                    |   |
| Zn                                   | 5,03               |       |        | 2                                |       |                    |   |

\*ICP OES \*\*ICP-MS

\*ICP OES \*\*ICP-MS

Tabela 35: Concentrações médias de elementos menores e traços presentes na água extraída do óleo I0604 e outros parâmetros de caracterização.

| Óleo I0604                      |                    |       |        |   | Água extraída                   |                    |      |       |   |
|---------------------------------|--------------------|-------|--------|---|---------------------------------|--------------------|------|-------|---|
| Visc (mPa s): 557               |                    |       |        |   | pH (25 °C) = 4,17               |                    |      |       |   |
| d (g mL <sup>-1</sup> ): 0,9380 |                    |       |        |   | SDT (mg L <sup>-1</sup> )- n.d. |                    |      |       |   |
| % H <sub>2</sub> O (v/v): 0,40  |                    |       |        |   | Salinidade (NaCl): 89.647       |                    |      |       |   |
| Constituintes na água extraída  |                    |       |        |   |                                 |                    |      |       |   |
| *                               | mg L <sup>-1</sup> | DP    | CV (%) | n | ETR**                           | µg L <sup>-1</sup> | DP   | CV(%) | n |
| Na                              | 37.549             | 1.867 | 5,0    | 5 | Y                               | 10,6               | 2,0  | 19,2  | 3 |
| K                               | 444                | 73    | 16,5   | 5 | Nd                              | 4,64               | 0,59 | 12,8  | 3 |
| Li                              | 15,2               | 1,8   | 11,9   | 5 | Sm                              | 1,48               | 0,24 | 16,3  | 3 |
| Mg                              | 553                | 22    | 4,0    | 5 | Eu                              | 1,48               | 0,24 | 16,3  | 3 |
| Ca                              | 2.186              | 45    | 2,1    | 5 | Gd                              | 1,68               | 0,05 | 3,2   | 3 |
| Sr                              | 354                | 3     | 0,9    | 5 | Dy                              | 0,98               | 0,18 | 18,2  | 3 |
| Ba                              | 20,5               | 0,5   | 2,4    | 6 |                                 |                    |      |       |   |
| Ni                              | 1,00               | 0,08  | 7,9    | 4 |                                 |                    |      |       |   |
| B                               | 144                | 2,3   | 1,6    | 5 |                                 |                    |      |       |   |
| Zn                              | 1,98               | 0,33  | 16,6   | 4 |                                 |                    |      |       |   |
| Mn                              | 0,316              | 0,017 | 5,4    | 8 |                                 |                    |      |       |   |
| Co                              | 116                | 15    | 13,1   | 3 |                                 |                    |      |       |   |
| Fe                              | 28,1               | 11,2  | 4      | 5 |                                 |                    |      |       |   |
| Si                              | 48,2               | 14,7  | 30     | 3 |                                 |                    |      |       |   |
| V                               | 0,302              | 0,021 | 7      | 5 |                                 |                    |      |       |   |

\* ICP OES, \*\*ICP-MS

Tabela 36: Valores médios das concentrações dos elementos menores e traços determinados na água extraída do óleo BA e outros parâmetros de caracterização.

| Óleo BA                         |  |  |  |  | Água extraída                             |  |  |  |  |
|---------------------------------|--|--|--|--|-------------------------------------------|--|--|--|--|
| Visc (mPa s): n.d.              |  |  |  |  | pH (25 °C) = 4,1                          |  |  |  |  |
| d (g mL <sup>-1</sup> ): 0,9010 |  |  |  |  | SDT (mg L <sup>-1</sup> )-medido: 128.962 |  |  |  |  |
| % H <sub>2</sub> O (v/v): 6,5   |  |  |  |  | Salinidade (NaCl) : 89.647                |  |  |  |  |

| Constituintes na água extraída |                    |       |        |   |       |                    |       |        |   |
|--------------------------------|--------------------|-------|--------|---|-------|--------------------|-------|--------|---|
| *                              | mg L <sup>-1</sup> | DP    | CV (%) | n | ETR** | µg L <sup>-1</sup> | DP    | CV (%) | n |
| Na                             | 38.787             | 1.882 | 4,9    | 4 | Y     | 0,123              |       |        | 2 |
| K                              | 282                | 11    | 3,7    | 4 | La    | 0,269              | 0,015 | 5,5    | 3 |
| Li                             | 8,52               | 0,36  | 4,2    | 4 | Ce    | 0,549              |       |        | 2 |
| Mg                             | 430                | 18    | 4,2    | 4 | Pr    | 0,041              |       |        | 2 |
| Ca                             | 2.295              | 93    | 4,1    | 4 | Nd    | 0,089              |       |        | 2 |
| Sr                             | 422                | 18    | 4,2    | 4 | Sm    | 0,036              |       |        | 2 |
| Ba                             | 67,1               | 2,6   | 3,9    | 4 | Eu    | 0,396              | 0,025 | 6,3    | 3 |
| B                              | 45,7               | 2,0   | 4,5    | 4 | Gd    | 0,020              |       |        | 2 |
| Mn                             | 0,16               | 0,01  | 3,0    | 4 | Dy    | 0,011              |       |        | 2 |
| B                              | 45,7               | 2,05  | 4,5    | 4 |       |                    |       |        |   |
| Si                             | 12,0               | 0,5   | 4,4    | 4 |       |                    |       |        |   |
| Fe                             | 0,22               | 0,03  | 13,6   | 4 |       |                    |       |        |   |

\*ICP OES, \*\*ICP-MS

#### 4.6.1.

##### Os elementos do grupo alcalino (IA):

Como era de se esperar,  $\text{Na}^+$  é o cátion predominante nestas águas, representando de 85 até mais de 90 % do total de sólidos dissolvidos. A Figura 25 mostra a boa correlação existente entre as concentrações de sódio e cloreto. As concentrações variam: de cinco vezes maior até um quinto da salinidade de água do mar. O Anexo V apresenta as concentrações dos elementos da água do mar usadas como referência (Riley & Skirrow, 1975).

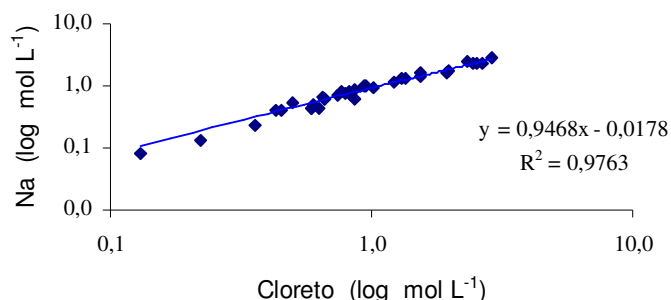


Figura 25: Correlação entre as concentrações de sódio e cloreto nas águas extraídas de amostras de petróleo.

A relação entre os elementos alcalinos (Li, K, Rb e Cs) e o sódio geralmente aumenta com a temperatura da subsuperfície, embora, segundo Kharaka & Hanor (2003), exista uma grande quantidade de dados dispersos e esta proporção varie de bacia para bacia. Neste trabalho, a relação Na/Li variou de 1.489 até 10.435, enquanto esta relação para a água do mar é de 59.833 (vide Tabela 39 - pág. 131). Chan et al. (2001) destacam que este expressivo enriquecimento de Li é comum nas águas de formação salina de bacias sedimentares e utilizam a razão iônica Li/Cl (equivalente  $\times 1000$ ) que normalmente excede em muito o valor correspondente ao oceano moderno (0,05). Isso foi confirmado no presente trabalho, no qual as amostras estudadas apresentavam razões desses elementos entre 0,30 e 2,0 (Tabela 37). Chan et al. (2001) acrescentam ainda que esta observação sobre as elevadas razões de Li/Cl em águas de formação salina é verdadeira não só após a correção de perda de cloreto pela precipitação de halita (NaCl), mas também por águas que

tenham dissolvido grande quantidade de halita durante sua evolução. Esse fenômeno de enriquecimento de lítio de forma alguma está restrito às águas derivadas do mar pelo processo evaporítico. Altas razões de Li/Cl, bem acima da razão marinha, têm sido encontradas em fluidos dos poros dos sedimentos em alto mar (Martin et al., 1991; Chan & Kastner, 2000). Segundo Collins (1975), possivelmente o Li foi liberado e o K foi depletado por reações de troca com argilominerais, degradação de minerais contendo lítio ou simplesmente pela lixiviação de minerais, principalmente silicatos, que contêm lítio. A concentração de lítio em águas magmáticas é relacionada com as emanções vulcânicas, e o aumento da concentração de lítio em águas profundas deve ser relacionado à mesma causa. A concentração usual de lítio em águas de formação é, segundo Collins (1975), menor do que  $10 \text{ mg L}^{-1}$ . Nas águas analisadas no presente trabalho, a maior concentração observada foi de  $35 \text{ mg L}^{-1}$ .

A relação Na/K nas amostras apresentou uma faixa de variação muito maior, indo de 1,6 até 223 dentro da mesma bacia (Tabela 39, página 131). Entretanto, tais dados podem ser influenciados por contaminações provenientes de diversas fontes,, desde o desemulsificante usado na metodologia (vide Tabela 9) até os fluidos de perfuração, que contêm KCl (Thomas, 2001). Com relação ao rubídio (Rb) e ao cézio (Cs), eles foram determinados nas águas extraídas de algumas amostras (21) pelo método semiquantitativo de análise por ICP-MS. Por essa razão e pelas baixas concentrações encontradas (Cs:  $3 - 74 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ ), os resultados apresentam maior incerteza, especialmente para as amostras de petróleo com reduzido teor de água ( $< 1\%$ ) e, conseqüentemente, alto fator de diluição da água extraída. As razões Rb/Na e Cs/Na estão apresentadas na Tabela 38, bem como as calculadas para a água do mar (Riley & Skirrow, 1975). Nota-se que a razão das concentrações de Cs/Na é muitíssimo mais alta nas águas extraídas do que em água do mar, sugerindo que esse elemento, junto com o Li, possam ser indicadores geoquímicos promissores de águas de formação, pelo menos no ambiente estudado. Para o Rb, essas diferenças marcantes não foram observadas.

Tabela 37: Razões iônicas Li/Cl (eq) x 1000 determinadas nas águas extraídas e comparadas à razão da água do mar.

| Amostra    | Li/Cl(eq)x10 <sup>3</sup> | Amostra | Li/Cl(eq)x10 <sup>3</sup> |
|------------|---------------------------|---------|---------------------------|
| <i>Mar</i> | 0,05                      | K0305   | 0,81                      |
| Q0405      | 0,30                      | N0405   | 0,91                      |
| L0405      | 0,31                      | B       | 0,96                      |
| I/2006     | 0,38                      | C0803   | 0,98                      |
| R0405      | 0,46                      | Z0405   | 0,98                      |
| P0405      | 0,49                      | D0803   | 1,02                      |
| V0405      | 0,50                      | J0305   | 1,06                      |
| A1 0405    | 0,50                      | C/2006  | 1,08                      |
| U0405      | 0,53                      | B0803   | 1,22                      |
| ES         | 0,54                      | A       | 1,25                      |
| F/2006     | 0,56                      | F0803   | 1,27                      |
| T0405      | 0,57                      | B1 0405 | 1,34                      |
| S0405      | 0,57                      | E0803   | 1,35                      |
| BA         | 0,63                      | G0604   | 1,37                      |
| X0405      | 0,70                      | I0604   | 1,47                      |
| M0405      | 0,76                      | A0803   | 1,47                      |
| O0405      | 0,77                      | H0604   | 2,06                      |

Tabela 38: Razões iônicas Rb/Na (x10<sup>-5</sup>) e Cs/Na (x10<sup>-8</sup>) determinadas em algumas águas, comparadas às razões em água do mar.

| Amostra    | Rb/Na (x10 <sup>-5</sup> ) | Amostra    | Cs/Na (x10 <sup>-8</sup> ) |
|------------|----------------------------|------------|----------------------------|
| K0305      | 0,91                       | J0305      | 116                        |
| Q0405      | 0,96                       | R0405      | 73                         |
| V0405      | 1,24                       | V0405      | 42                         |
| N0405      | 0,50                       | N0405      | 32                         |
| M0405      | 1,31                       | M0405      | 76                         |
| S0405      | 0,79                       | Z0405      | 116                        |
| U0405      | 0,85                       | B1 0405    | 155                        |
| Z0405      | 2,00                       | ES         | 103                        |
| B1 0405    | 2,20                       |            |                            |
| A1 0405    | 0,96                       |            |                            |
| ES         | 1,80                       |            |                            |
| <i>Mar</i> | 1,10                       | <i>Mar</i> | 4                          |

#### 4.6.2.

##### **Os elementos do grupo dos alcalino-terrosos (IIA):**

Do ponto de vista de formação de incrustações, os elementos deste grupo, devido a pouca solubilidade dos seus carbonatos e sulfatos, possuem uma importância grande no contexto da exploração *off-shore* de petróleo. Na maioria das águas, cálcio é o alcalino-terroso mais abundante, seguido do Mg e/ou Sr, e do Ba. Os enriquecimentos de Ca (até 14 vezes) e Sr (até 8 vezes) em relação à água do mar observada em várias amostras de água extraídas da região da Bacia de Campos podem ser explicados pela proximidade dos depósitos em relação à Megasequência da Plataforma Rasa de Carbonato (*Shallow Carbonate Platform Megasequence*) (Bezerra et al., 2004).

As concentrações e proporções do magnésio são geralmente mais baixas nas águas extraídas do que na água do mar ( $\text{Mg} = 1.290 \text{ mg L}^{-1}$ ; Riley & Skirrow, 1975). Segundo Kharaka & Hanor (2003), essas concentrações diminuem com o aumento de temperatura da subsuperfície. As concentrações de estrôncio, bário e, em algumas amostras, o ferro são geralmente maiores do que as observadas na água do oceano (em  $\text{mg L}^{-1}$ :  $\text{Sr} = 80$ ,  $\text{Ba} = 0,002$  e  $\text{Fe} = 0,0002$ ) e aumentam em proporção direta com o aumento das concentrações de cálcio e cloreto (vide Figura 26 e Tabela 40).

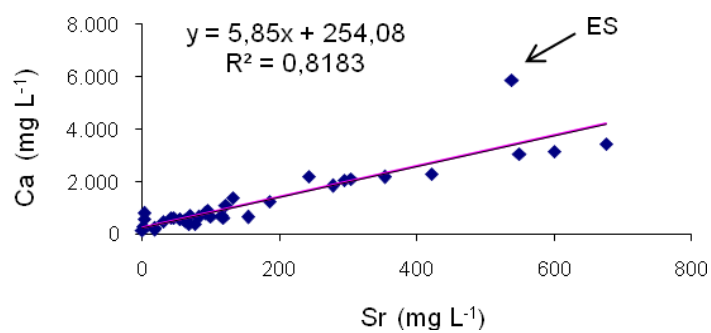
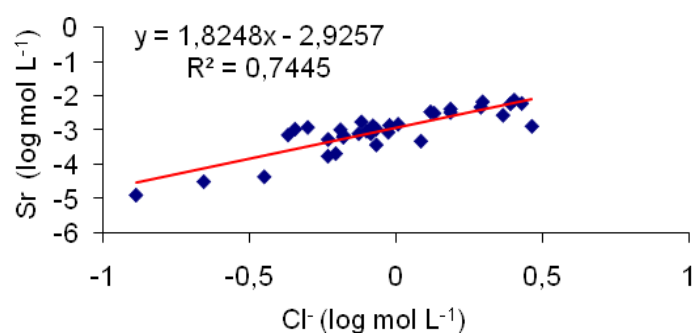
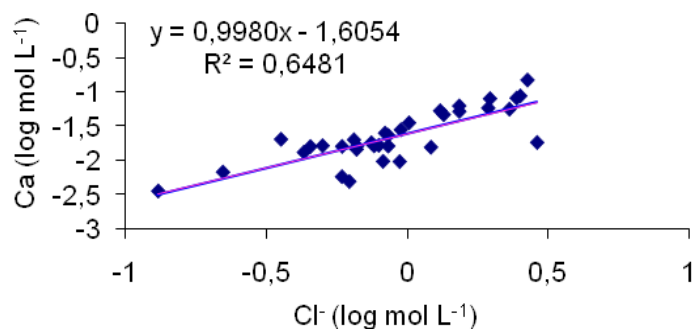


Figura 26: Alguns gráficos de correlação para os alcalino-terrosos mais abundantes nas águas extraídas (n=34).

Tabela 39: Sólidos totais dissolvidos (SDT), algumas razões iônicas e % H<sub>2</sub>O (v/v) das águas extraídas dos óleos. Amostras próximas sombreadas: mesmo poço e datas de amostragem em ordem cronológica.

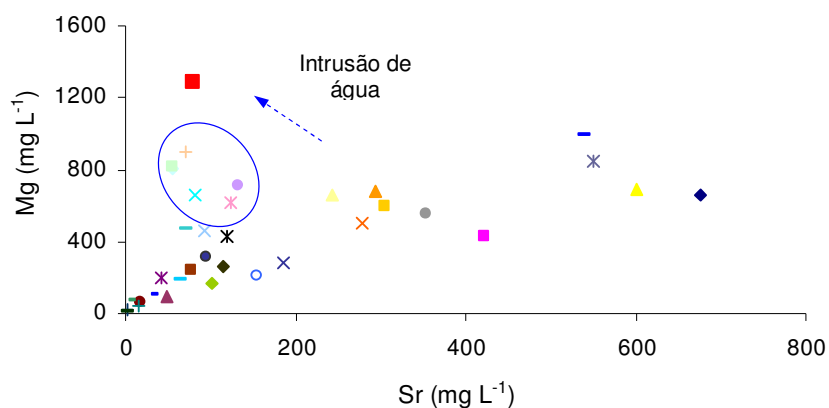
| Amostra | Data de amostragem | Início da análise | %H <sub>2</sub> O (v/v) | SDT (mg L <sup>-1</sup> ) | Na/K | Na/Ca | Na/B  |
|---------|--------------------|-------------------|-------------------------|---------------------------|------|-------|-------|
| J0305   | 12/10/04           | 01/04/05          | 0,12                    | 151.137                   | 31,8 | 15,3  | 1.031 |
| BA      | 12/04/03           | 12/05/04          | 6,5                     | 111.367                   | 138  | 16,9  | 849   |
| K0305   | 12/10/04           | 04/04/05          | 3,60 ± 0,16             | 114.261                   | 148  | 12,6  | 716   |
| O0405   | 20/06/04           | 29/04/05          | 4,54 ± 0,15             | 49.078                    | 91,2 | 26,0  | 583   |
| Q0405   | 07/09/04           | 05/05/05          | 0,08 ± 0,01             | 74.654                    | 10,0 | 42,0  | 2.183 |
| R0405   | 11/06/04           | 09/05/05          | 0,05 ± 0,01             | 37.165                    | 2,9  | 52,0  |       |
| P0405   | 31/07/04           | 12/05/05          | 0,05 ± 0,02             | 37.309                    | 3,3  | 44,2  | 416   |
| V0405   | 11/02/05           | 02/05/05          | 0,04 ± 0,00             | 52.346                    | 3,8  | 29,5  |       |
| N0405   | 20/06/04           | 28/04/05          | 45,1 ± 19,4             | 26.049                    | 223  | 17,8  | 444   |
| X0405   | 14/09/04           | 16/05/05          | 42,4 ± 2,7              | 42.178                    | 91,3 | 25,0  | 721   |
| M0405   | 06/11/04           | 27/04/05          | 45,9 ± 3,0              | 42.188                    | 95,0 | 25,2  | 699   |
| F0803   | 10/06/03           | 12/03/04          | 1,0                     | 144.919                   | 135  | 25,7  | 381   |
| C       | 23/05/03           | 06/08/03          | 5                       | 41.099                    | 157  | 19,5  | 621   |
| E0803   | 12/06/03           | 10/03/04          | 4                       | 60.437                    | 130  | 20,8  | 488   |
| B       | 15/06/03           | 09/09/03          | 2,6                     | 62.623                    | 98,9 | 15,8  | 1.125 |
| S0405   | 08/02/05           | 10/05/05          | 1,2 ± 0,01              | 46.932                    | 40,5 | 21,8  | 975   |
| A0803   | ago-03             | 01/03/04          | 2,8                     | 47.863                    | 115  | 29,2  | 382   |
| B0803   | 16/04/03           | 02/03/04          | 1,8                     | 50.625                    | 55,6 | 48,4  | 439   |
| G0604   | 06/04/04           | 05/07/04          | 0,2                     | 32.883                    | 27,5 | 19,0  | 489   |
| C0803   | 05/05/03           | 04/03/04          | 0,4                     | 92.363                    | 63,3 | 16,2  | 643   |
| D0803   | 01/06/03           | 08/03/04          | 0,5                     | 81.913                    | 57,5 | 16,2  | 418   |
| A       | 16/06/03           | 17/11/03          | 0,5                     | 82.032                    | 36,3 | 14,5  | 580   |
| H0604   | 01/03/04           | 02/07/04          | 0,3                     | 145.198                   | 60,4 | 17,1  | 1.193 |
| I0604   | 04/04/04           | 06/07/04          | 0,4                     | 95.044                    | 84,6 | 17,2  | 261   |
| L0405   | 01/08/04           | 25/04/05          | 0,07 ± 0,04             | 14.253                    | 1,6  | 11,1  |       |
| T0405   | 01/08/04           | 13/05/05          | 0,05 ± 0,01             | 24.609                    | 2,8  | 6,8   |       |
| U0405   | 04/10/04           | 12/05/05          | 0,11 ± 0,01             | 9.044                     | 1,7  | 13,1  |       |
| Z0405   | 02/12/04           | 17/05/05          | 0,06 ± 0,01             | 173.113                   | 27,6 | 87,9  | 1.399 |
| B1 0405 | 05/01/05           | 19/05/05          | 0,41 ± 0,01             | 59.872                    | 60,1 | 60,6  | 645   |
| A1 0405 | 01/08/04           | 18/05/05          | 0,07 ± 0,04             | 36.438                    | 4,9  | 15,5  | 1.023 |
| C/2006  |                    | 15/2/2006         | 1,49 ± 0,03             | 51.836                    | 129  | 14,5  | 414   |
| F/2006  |                    | 21/2/2006         | 0,150 ± 0,10            | 50.748                    | 9,3  | 24,8  |       |
| I/2006  |                    | 12/9/2006         | 1,9                     | 51.506                    | 173  | 21,6  | 973   |
| ES      |                    | 24/4/2006         | 18,37                   | 155.688                   | 124  | 8,9   | 1.084 |
| Mar     |                    |                   |                         | 36.841                    | 28,3 | 26,1  | 2.426 |

Tabela 40 Algumas razões iônicas obtidas das águas extraídas das amostras de óleo e da água do mar.

| Amostras | Na/Li  | Li/Sr | Li/B  | Li/Mg   | Mg/Ca | Mg/Sr | Mg/Cl |
|----------|--------|-------|-------|---------|-------|-------|-------|
| J0305    | 2.848  | 0,027 | 0,362 | 0,028   | 0,192 | 0,982 | 0,007 |
| BA       | 4.552  | 0,020 | 0,186 | 0,020   | 0,187 | 1,02  | 0,006 |
| K0305    | 3.641  | 0,018 | 0,197 | 0,016   | 0,220 | 1,15  | 0,010 |
| O0405    | 4.042  | 0,051 | 0,144 | 0,006   | 0,991 | 7,91  | 0,023 |
| Q0405    | 10.435 | 0,058 | 0,209 | 0,012   | 0,328 | 4,77  | 0,005 |
| R0405    | 5.037  | 0,104 |       | 0,030   | 0,348 | 3,49  | 0,003 |
| P0405    | 5.125  | 0,129 | 0,081 | 0,045   | 0,190 | 2,84  | 0,002 |
| V0405    | 4.719  | 0,095 |       | 0,029   | 0,215 | 3,27  | 0,003 |
| N0405    | 3.428  | 0,042 | 0,130 | 0,014   | 0,369 | 3,01  | 0,013 |
| X0405    | 4.439  | 0,059 | 0,163 | 0,004   | 1,40  | 14,5  | 0,034 |
| M0405    | 4.142  | 0,063 | 0,169 | 0,004   | 1,42  | 14,8  | 0,035 |
| F0803    | 2.786  | 0,084 | 0,137 | 0,031   | 0,300 | 2,73  | 0,008 |
| C        | 4.324  | 0,039 | 0,144 | 0,008   | 0,584 | 5,06  | 0,020 |
| E0803    | 2.592  | 0,073 | 0,188 | 0,015   | 0,552 | 4,98  | 0,018 |
| B        | 3.272  | 0,051 | 0,344 | 0,010   | 0,506 | 5,33  | 0,020 |
| S0405    | 5.319  | 0,042 | 0,183 | 0,003   | 1,26  | 12,9  | 0,034 |
| A0803    | 2.427  | 0,050 | 0,157 | 0,037   | 0,323 | 1,35  | 0,008 |
| B0803    | 2.674  | 0,100 | 0,164 | 0,015   | 1,22  | 6,77  | 0,016 |
| G0604    | 2.662  | 0,048 | 0,184 | 0,029   | 0,249 | 1,66  | 0,009 |
| C0803    | 3.187  | 0,037 | 0,241 | 0,019   | 0,330 | 1,95  | 0,012 |
| D0803    | 3.139  | 0,035 | 0,131 | 0,015   | 0,270 | 2,29  | 0,010 |
| A        | 2.673  | 0,034 | 0,185 | 0,019   | 0,284 | 1,79  | 0,013 |
| H0604    | 1.489  | 0,064 | 0,801 | 0,041   | 0,277 | 1,54  | 0,010 |
| I0604    | 2.470  | 0,043 | 0,106 | 0,027   | 0,253 | 1,56  | 0,010 |
| L0405    | 6.307  | 0,257 |       | 0,022   | 0,081 | 11,8  | 0,003 |
| T0405    | 3.915  | 0,364 |       | 0,021   | 0,084 | 17,7  | 0,005 |
| U0405    | 3.941  | 0,426 |       | 0,031   | 0,106 | 13,6  | 0,003 |
| Z0405    | 3.238  | 0,170 | 0,432 | 0,077   | 0,354 | 2,22  | 0,003 |
| B1 0405  | 2.663  | 0,113 | 0,242 | 0,036   | 0,628 | 3,12  | 0,007 |
| A1 0405  | 4.800  | 0,043 | 0,213 | 0,021   | 0,154 | 2,05  | 0,005 |
| C/2006   | 2.690  | 0,036 | 0,154 | 0,024   | 0,226 | 1,51  | 0,009 |
| F/2006   | 4.876  | 0,027 |       | 0,008   | 0,673 | 3,63  | 0,015 |
| I/2006   | 8.902  | 0,023 | 0,109 | 0,007   | 0,345 | 3,31  | 0,011 |
| ES       | 5.251  | 0,019 | 0,206 | 0,010   | 0,169 | 1,84  | 0,010 |
| Mar      | 59.833 | 0,002 | 0,041 | 0,00014 | 3,13  | 16,1  | 0,068 |

Embora haja exceções marcantes, observa-se que as amostras do mesmo poço e coletadas em datas diferentes apresentam razões elementares da mesma ordem de grandeza. A maioria das águas extraídas mostra também razões de Na/Li, Mg/Ca e Mg/Sr claramente distintas comparadas à água do mar, sugerindo que não houve

ainda intrusão significativa desse último tipo de água nos poços. Esta conclusão é mais bem visualizada através de um gráfico de correlação, como exemplificada na Figura 27, onde se observa, nitidamente, o distanciamento da maioria das águas extraídas, da linha de tendência que representa a intrusão de água do mar. As amostras com razão Mg/Sr mais próximas da água do mar (exemplos: X0405, M0405, O0405, B, E0803, vide elipse na Figura 27) são, coincidentemente, aquelas que apresentam também os teores maiores de água (até 46% no caso da amostra M0405), sugerindo que já houve intrusão considerável de água do mar.



|           |           |         |         |         |         |         |
|-----------|-----------|---------|---------|---------|---------|---------|
| ◆ J0305   | ■ BA      | ▲ K0305 | × O0405 | × Q0405 | ● R0405 | + P0405 |
| - V0405   | - N0405   | ● X0405 | ■ M0405 | ▲ F0803 | × C     | × E0803 |
| ● B       | + S0405   | ○ A0803 | - B0803 | ◆ G0604 | ■ A     | ▲ C0803 |
| × D0803   | × H0604   | ● I0604 | + L0405 | - T0405 | - U0405 | ◆ Z0405 |
| ■ B1 0405 | ▲ A1 0405 | × C2006 | × F2006 | ● I2006 | - ES    | ■ Mar   |

Figura 27: Gráfico indicativo da variação da concentração de Sr em função da concentração de Mg nas águas extraídas

Um gráfico [Mg] versus [cloreto] (Figura 28) leva às mesmas conclusões, mostrando para a maioria das amostras uma concentração desproporcional de cloreto nas águas extraídas, quando comparada com a razão Mg/Cl em água do mar. Como já mencionado anteriormente, esta alta concentração de cloreto

(correlacionada com o íon sódio, vide Figura 25 – pág.126) deve estar relacionada à presença e proximidade de evaporitos nesses reservatórios (Figura 24 – pág. 120).

Outro elemento do grupo dos alcalino-terrosos, importante no contexto da formação de incrustações, é o bário (Ba). O seu comportamento e a sua relação com a concentração de sulfato nas águas extraídas serão destacados em item separado (4.6.5. – pág. 145).

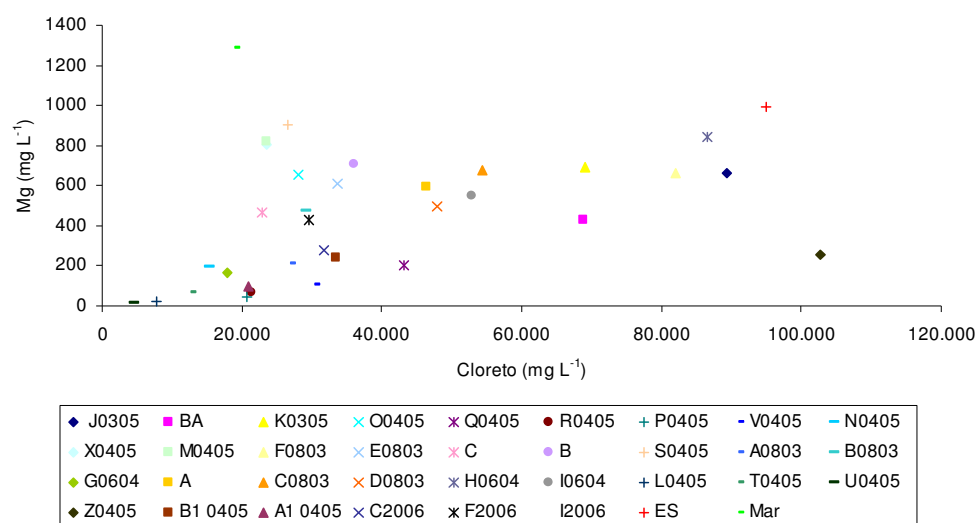


Figura 28: Gráfico indicativo da variação da concentração de Mg em função da concentração de cloreto nas águas extraídas.

#### 4.6.3.

##### Outros elementos, incluindo os do grupo das terras raras (ETR)

##### Níquel, Vanádio

Os elementos Ni e V foram investigados nessas águas com o intuito de verificar uma possível lixiviação das espécies caracteristicamente ligadas à fase de óleo, seja durante a extração no laboratório, ou em condições naturais, devido à presença de complexantes inorgânicos e orgânicos nas águas conatas (vide também item 4.6.6.- pág. 149). A técnica utilizada foi a ICP OES, pois ambos os elementos sofrem severa interferência na técnica de Q-ICP-MS convencional ( $m/z$ :  $^{51}\text{V} = ^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ ;  $m/z$ :  $^{62}\text{Ni} = ^{46}\text{Ca}^{16}\text{O}$ ). Os resultados de concentrações obtidas para esses elementos foram bem baixos, sendo que entre 20 e 26% das amostras apresentaram valores inferiores ao limite de detecção ( $\text{LD}_{\text{Ni}}$ :  $0,085 \text{ mg L}^{-1}$  e  $\text{LD}_{\text{V}}$ :  $0,050 \text{ mg L}^{-1}$ ). A maioria das amostras apresentou uma concentração de V maior o que o esperado

para a água do mar ( $2,5 \mu\text{g L}^{-1}$ , Riley & Skirrow, 1975 - Anexo V) variando de 11 até cerca 500 vezes a concentração do oceano para as amostras com maior teor de água, para as demais, esse valor chegou a cerca de 4.000 vezes. As concentrações de Ni variaram da mesma forma, sempre bem maiores do que a baixíssima concentração da água do mar ( $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ). A menor concentração de Ni obtida é cerca de dezesseis vezes maior que a reportada para água do mar e as maiores estão na faixa de 1.600 (amostras com  $> \% \text{H}_2\text{O}$ ) a 8.000 vezes (amostras com  $< \% \text{H}_2\text{O}$ ). Não se encontraram na literatura referências atuais sobre a concentração desses elementos nas águas de formação. Mas, como as amostras de petróleo apresentam elevadas concentrações de Ni e V (vide no Anexo I, concentrações das águas dos óleos R0405, P0405, V0405, T0405, Z0405, U0405, A1 0405), não é de estranhar que as águas salinas ricas em complexantes (inorgânicos e orgânicos) e em contato com os óleos e sedimentos tenham também elevadas concentrações desses elementos.

#### *Ferro, Manganês e Zinco*

As concentrações de Fe e Mn, elementos que, devido a pouca solubilidade dos seus hidróxidos/oxihidratos, apresentam concentração extremamente baixas em água do mar (valor reportado para os dois:  $0,0002 \text{ mg L}^{-1}$ , Riley & Skirrow, 1975) encontram-se nas águas associadas ao petróleo em uma faixa de concentração de  $0,014 - 64 \text{ mg L}^{-1}$  e  $0,007 - 4,0 \text{ mg L}^{-1}$  para Fe e Mn, respectivamente. O alto enriquecimento desses elementos em algumas amostras de água associada ao petróleo mostra a elevada capacidade de complexação que elas possuem.

Para o elemento zinco também foram observadas altas concentrações nessas águas (até  $76 \text{ mg L}^{-1}$ , água do mar:  $0,0049$ ; referência anterior), o que parece apoiar a especulação sobre o alto poder complexante dessas águas, uma vez que também o Zn em condições redutoras e na presença de sulfeto é pouco solúvel ( $K_{ps}$  de  $\text{ZnS} - 25^\circ\text{C}: 10^{-15}$ ). A complexação por cloreto (p.ex.  $\text{ZnCl}_4^{2-}$ ) foi sugerida como processo que aumenta a solubilidade de Zn em águas profundas (Kharaka et al., 1987).

#### *O elemento Boro*

O boro existe em solução aquosa como ácido bórico  $B(OH)_3$  não dissociado e como íon borato  $B(OH)_4^-$ . O valor de pH menor do que 9 favorece a predominância da forma ácida, considerando-se que o  $pK_a$  de  $B(OH)_3$  é de 9,23 (25 °C). Esse elemento é lixiviado das rochas e da matéria orgânica, especialmente em altas temperaturas. Os mecanismos de remoção de boro incluem: adsorção na superfície dos argilominerais em baixas temperaturas (<120 °C) e a incorporação do B na troca por silício tetraédrico na diagênese de silicatos em altas temperaturas (Spivack et al., 1987). A concentração de boro dissolvido não apresenta correlação com as concentrações de cloreto, mas aumenta com a profundidade e temperatura.

As concentrações de boro publicadas para águas de formação na região do Golfo do México (USA) estão na faixa de 1-700  $mg\ L^{-1}$  (Kharaka et al., 1987), enquanto essas concentrações ficaram abaixo do limite de detecção até 45  $mg\ L^{-1}$  para as águas da região de *Oseberg Field* no Mar do Norte (Ziegler et al., 2000). Segundo Riley & Skirrow (1975), a concentração de B presente na água do mar é de 4,4  $mg\ L^{-1}$ .

Nas águas extraídas de óleos, em geral provenientes da Bacia de Campos, a concentração de boro ficou abaixo do limite de detecção (LD: 0,09  $mg\ L^{-1}$ ) para 20 % das amostras; variou de 10 – 55  $mg\ L^{-1}$  para 75% das águas e poucos resultados chegaram até o valor de 149  $mg\ L^{-1}$ . A Figura 29 ilustra a boa correlação obtida para os elementos Li e B em algumas amostras de águas extraídas, indicando que os dois elementos possam ter uma fonte comum de onde foram lixiviados (rocha reservatório).

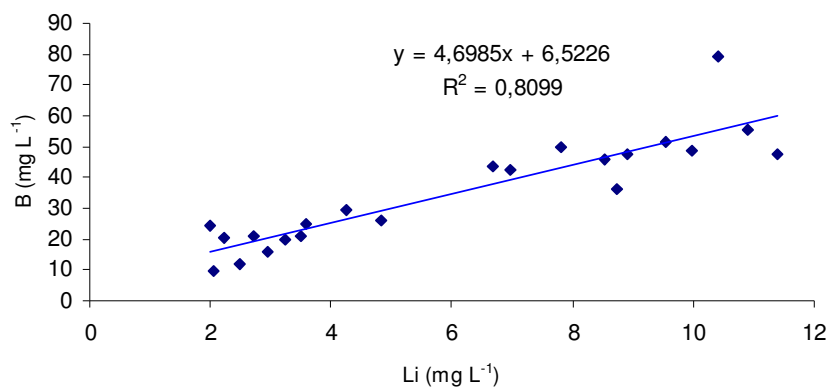


Figura 29: Correlação entre Li e B para as águas estudadas (n=22).

### *Silício*

As concentrações de sílica nas águas de formação são controladas predominantemente pelas solubilidades de quartzo, calcedônia ou cristobalita, que são dependentes da temperatura e em menor extensão, da pressão (Kharaka & Hanor, 2003). Essas concentrações estão na faixa de, aproximadamente, 10 até cerca de 200 mg L<sup>-1</sup> e o elemento está na forma de Si(OH)<sub>4</sub> coloidal. As determinações desse elemento foram limitadas pelas concentrações do branco analítico, estando cerca de 50% das amostras abaixo do limite de detecção do método (LD: 0,85 mg L<sup>-1</sup>). As demais apresentaram concentrações na faixa de 10 – 100 mg L<sup>-1</sup>. Em comparação, a água do mar tem, segundo Riley & Skirrow (1975), uma concentração típica desse elemento de 2.000 mg L<sup>-1</sup>.

### *Cobalto*

Dentre os demais elementos rotineiramente quantificados nas águas extraídas, um deles apresentou uma concentração muito anômala, diferente dos anteriores comentados: cobalto. Esse elemento, para os óleos com maior percentual de água, apresentou concentrações de cobalto que variaram de 0,004 (M0405) até 48,3 mg L<sup>-1</sup> (D0803). Para as amostras com teor de água inferior a 0,5%, essa concentração chegou até o valor de 465 mg L<sup>-1</sup> (Q0405). Não se tem ainda uma explicação para as altas concentrações de cobalto encontradas. Interferências espectrais na técnica de ICP OES, que poderiam explicá-las, não foram detectadas. Em apenas duas amostras, o cobalto apresentou concentrações abaixo do limite de detecção: BA e ES. Na literatura, foram encontrados poucos dados acerca das concentrações de cobalto nas águas de formação. Entretanto, Rittenhouse et al. (1969) citam que a concentração desse elemento está na faixa de µg L<sup>-1</sup>, nas águas de formação dos Estados Unidos e Canadá. Contudo, pela escassez de técnicas analíticas mais sensíveis na época, 81% dos resultados para cobalto nessa publicação estão indicados como abaixo do limite de detecção. Sabe-se que o cobalto é um dos metais frequentemente encontrados no petróleo, porém em concentrações muito inferiores às dos elementos Ni e V (vide Anexo III). Análises feitas na fluido e no conjunto formado pelo: fluido de perfuração, produtos químicos nela utilizados e fragmentos da rocha reservatório (*cuttings*), quando da utilização de fluidos não

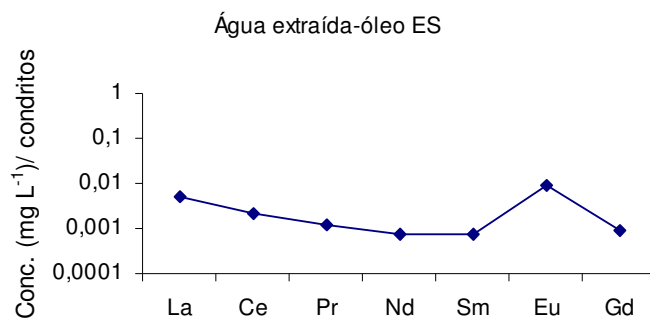
aqueos (NAFs) usados na exploração em alto mar no Brasil, indicaram concentrações de Co que variaram de 4,79 a 35,7  $\mu\text{g g}^{-1}$  (Pozebon et al., 2005). Segundo esses autores, a presença de barita ( $\text{BaSO}_4$ ) nos fluidos não aqueos (NAF) à base de óleo mineral poderia ser uma das fontes de liberação de metais durante a perfuração. Por outro lado, observou-se que a interação de uma solução aquea, contendo V, com amostras de óleo previamente lavado com água de alta pureza, causou a liberação de Co e o desaparecimento de V. Isso mostra, que o óleo apresenta uma capacidade de troca em que elementos com grande afinidade para as geoporfirinas, por exemplo V, podem competir (e liberar) elementos com menor afinidade (Co). Assim sendo, o comportamento de Co nessas águas é ainda duvidoso: a concentração anômala pode expressar ou a concentração típica para essas águas de formação (nas amostras com maior %  $\text{H}_2\text{O}$ ), ou ser apenas um artefato de contaminação pelo processo exploratório. Em trabalhos futuros, esta observação merece um melhor aprofundamento.

#### *Elementos do grupo das terras raras (ETR)*

Os ETR são um grupo de elementos que devido ao seu comportamento químico similar, mas não idêntico (contração lantanídica), poderiam servir como geoindicadores de reservatório. O fato que dois desses elementos (Cério e Európio) podem apresentar estados de oxidação diferentes (IV e II, respectivamente) dos demais (III), fornece ainda informações sobre o ambiente oxi-redutor prevalescente. Na literatura, não foram encontrados dados relativos a esse grupo importante de elementos para águas de formação, provavelmente, por causa da dificuldade de determiná-los. Assim, os resultados aqui apresentados, embora ainda preliminares, merecem um especial destaque.

Só foi possível determinar um razoável número de elementos (estáveis) deste grupo (7 de um total de 14, incluindo o La) por ICP-MS após pré-concentração por co-precipitação com  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , a qual permitiu um fator de concentração de até 8,5 vezes quando comparado com a água original. Embora para a maioria das amostras não tenha sido possível a determinação de todos elementos do grupo, tentou-se verificar a possibilidade de se utilizarem diagramas com as concentrações de ETR normalizados em relação ao padrão NASC (*North American Shale Composite*), aplicável à rochas sedimentares (Gromet et al., 1984, *apud* Rollinson, 1995), tais como as rochas reservatório da Bacia de Campos. Para comparação, utilizaram-se

ainda, como padrão de normalização, os condritos (Haskin et al., 1968, *apud* Rollinson, 1995). Esses diagramas poderiam, eventualmente, ajudar na distinção de ambientes geológicos diferentes e, por isso, apesar da escassez reconhecida de dados para a sua construção, foram apresentados aqui de forma ilustrativa (Figura 30).



(a)

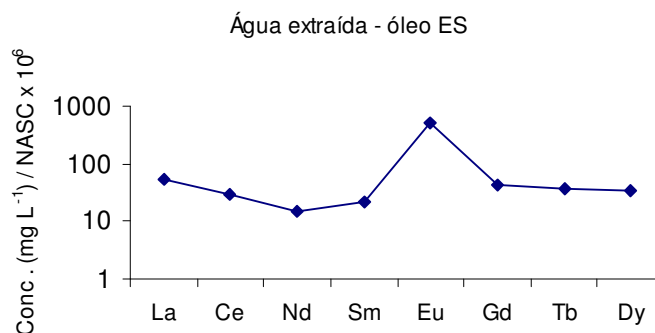
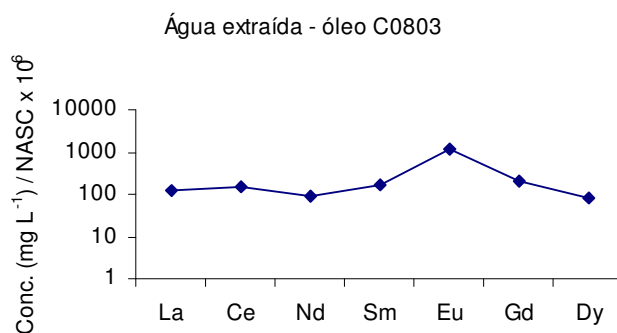
(b)  $\sum$  ETR (água conata do óleo ES): 5,45  $\mu\text{g L}^{-1}$ (c)  $\sum$  ETR (água conata do óleo C0803): 20,67  $\mu\text{g L}^{-1}$ 

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.

Foram ainda incluídas informações sobre a concentração total dos elementos mais abundantes ( $\Sigma$  ETR, vide Figuras), cuja comparação com água do mar mostra o alto grau de enriquecimento nas águas associadas a essas amostras de petróleo (p.ex. amostra C0803:  $\Sigma$  ETR 20,67  $\mu\text{g L}^{-1}$ ;  $\Sigma$  ETR em água do mar 8,03  $\text{ng L}^{-1}$ ; fator de enriquecimento: cerca de 2.600)

Observa-se que as duas maneiras para normalização das concentrações de ETR resultam em perfis de distribuição muito semelhantes. Em ambos observa-se a ausência de uma anomalia negativa para cério, mas uma anomalia positiva para európio. Deve-se observar que para todas as amostras foi feita a devida correção da interferência poliatômica da espécie  $^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$  sobre  $^{151}\text{Eu}$ , pois espécies poliatômicas de Ba são as que mais interferem na determinação dos ETR pela técnica de ICP-MS. O perfil normalizado dos ETR é compatível com a lixiviação dos elementos em ambiente fortemente redutor, onde cério se encontra no estado de oxidação Ce(III) e, assim, não sofre fracionamento dos seus elementos vizinhos (La e Nd), devido às semelhanças na solubilidade dos compostos (p.ex. hidróxidos) e na formação dos seus complexos. A observada anomalia positiva de Eu em todas as águas de formação apóia esta afirmação, uma vez que em ambiente fortemente redutor, este elemento encontra-se na sua forma de Eu(II), cujos compostos são mais solúveis e, por isso, mais concentrados nas lixívias. A diferença marcante observada entre os perfis de concentrações normalizadas de ETR pelo padrão NASC dessas águas, com um gráfico idêntico para água do mar (Figura 31; Rollison, 1993), parece ser um bom indicador de origem dessas águas de formação e a sua aplicação será estudada mais detalhadamente na continuação deste estudo.

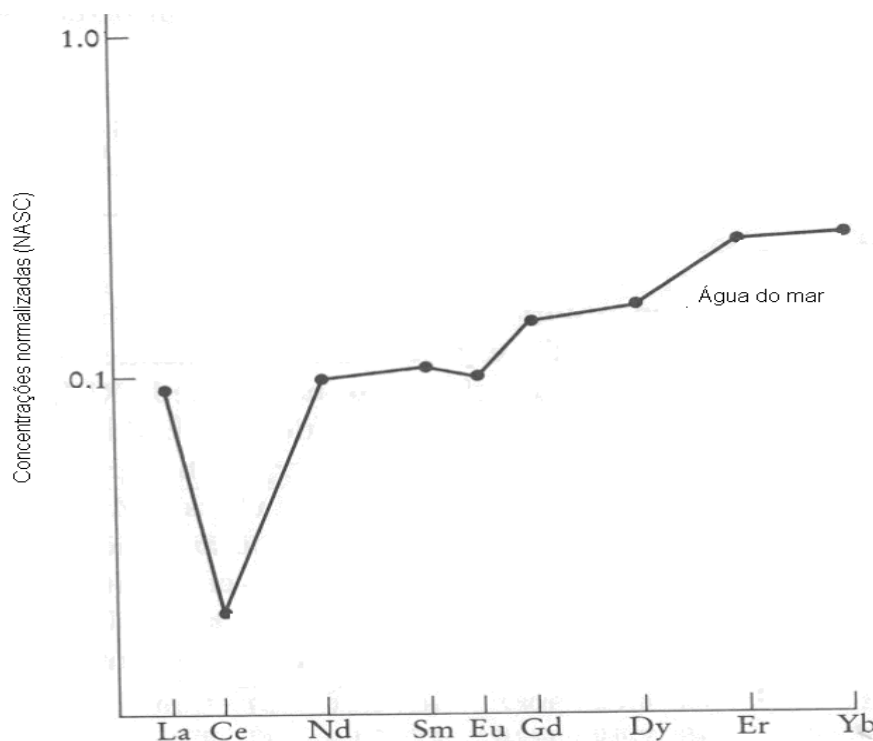


Figura 31: Concentrações médias de ETR em água do mar normalizadas pelo padrão NASC (adaptada de Rollison, 1993).

#### 4.6.4.

##### **Determinação de ânions nas águas associadas ao óleo: balanço de carga**

Pelo princípio da eletroneutralidade, a soma das concentrações de cargas positivas dos íons em solução deve ser igual às concentrações de cargas negativas (balanço de cargas). A contribuição de carga de um íon  $i$  é igual ao produto de sua concentração ( $\text{mol L}^{-1}$ ),  $[\text{íon}]_i$ , pela sua carga ( $q_i$ ), conforme a equação:

$$\sum_i q_i [\text{íon}]_i = 0$$

O desvio percentual desta igualdade é determinado pelo coeficiente de erro da análise ou balanço iônico (%), calculado segundo a expressão:

$$\text{Balanço iônico (\%)} = \left| \frac{\sum \hat{\text{ânions}} - \sum \text{cátions}}{\sum \hat{\text{ânions}} + \sum \text{cátions}} \right| \times 100$$

As concentrações de ânions inorgânicos e orgânicos determinadas nas águas extraídas dos óleos ES, K0305, I0604, H0604, BA e os respectivos balanços iônicos estão apresentados na Tabela 41 (página 143). No somatório dos ânions foram considerados os mais comuns ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Br}^-$ ), mas também as espécies orgânicas dissociadas no pH da amostra. Na maioria das amostras, não foi levada em consideração a contribuição do bicarbonato, devido à grande incerteza associada a sua concentração no momento da análise por causa da amostragem e estocagem das águas realizadas em condições inapropriadas para esse ânion.

Em relação ao erro do balanço iônico das 34 amostras: 53% apresentaram (18 amostras) valores abaixo de 5%; 35% (12 amostras) abaixo de 10%; em 3 amostras este erro foi superior a 10% e apenas 1 amostra (18,4%) estaria fora, segundo o critério estabelecido por Hitchon & Brulotte (1994), para um erro máximo de 15% na análise das águas de formação. Considerando todo o procedimento analítico associado à obtenção da água, podem-se considerar como muito satisfatórios os resultados obtidos para o balanço iônico (Anexo I).

Dentre os ânions, o cloreto é o íon predominante, apresentando concentrações que variaram de 15.235 até 94.922  $\text{mg L}^{-1}$ , excluindo-se um poço, onde as amostras (L0405, U0405, T0405, Z0405, B1 0405) mostraram algumas discrepâncias nos resultados. Intimamente ligado ao cloreto na geoquímica dessas águas, está o brometo, que em algumas amostras não foi detectado, por ficar possivelmente, abaixo do limite de detecção, seja pela diluição da amostra, em função da metodologia ou das altas concentrações de cloreto. Observaram-se concentrações de brometo que variaram de 2,7 até 261  $\text{mg L}^{-1}$ , porém mais de 60% das amostras apresentaram concentração superior ou bem próxima à encontrada na água do mar (67  $\text{mg L}^{-1}$ , Riley & Skirrow, 1975). Os ânions  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  e a razão  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  (Tabela 42) são traçadores conservativos e por isso, importantes na investigação da origem destas águas (Ziegler et al., 2001). O teor de cloreto pode apenas ser modificado pela dissolução de sal, mistura ou contaminação pela água do mar. Há ainda a possibilidade de contaminação por fluidos de perfuração. Apenas duas amostras apresentaram a razão  $\text{Cl}^-/\text{Br}^-$  inferior ou igual à água do mar: L0405 e S0405. A Figura 32 ilustra a distribuição dessa razão em função da concentração de cloreto nas amostras.

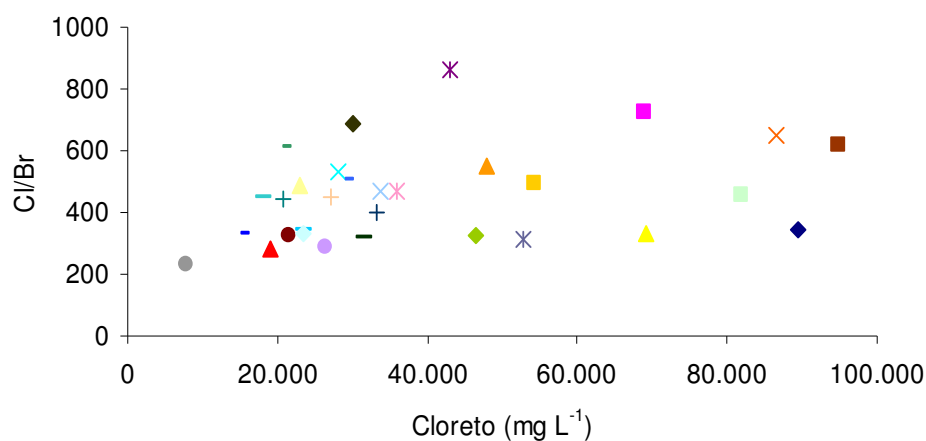
Tabela 41: Concentrações de ânions inorgânicos e orgânicos determinadas nas águas extraídas dos óleos ES, K0305, I0604, H0604 e BA. Valores de desvio padrão relativo e número de replicatas.

| Óleos                            | Concentrações médias dos ânions (mg L <sup>-1</sup> ) |                   |                   |                  |                   |
|----------------------------------|-------------------------------------------------------|-------------------|-------------------|------------------|-------------------|
|                                  | ES                                                    | K0305             | H0604             | I0604            | BA                |
| Cloreto                          | 94.922<br>1,7 (7)                                     | 69.099<br>1,8 (3) | 86.654<br>3,4 (4) | 52.808<br>3 (3)  | 68.891<br>5,5 (5) |
| Brometo                          | 153<br>3 (3)                                          | 209<br>(2)        | 133<br>12 (4)     | 168<br>(2)       | 95,2<br>(2)       |
| Sulfato                          | 15,0<br>(2)                                           | 72,8<br>3,6 (2)   | 700<br>0,9 (3)    | 606<br>(2)       | 31,4<br>(2)       |
| Nitrato                          |                                                       | 210 (2)           |                   |                  |                   |
| Fluoreto                         |                                                       | 31,8 (2)          |                   |                  |                   |
| Fosfato                          |                                                       | 56,1 (2)          |                   |                  |                   |
| Ác. Fórmico<br>+ Formiato        | n.d.                                                  | 237<br>0,8 (3)    | 1.610<br>(2)      | 1.045<br>4,9 (3) | 116<br>1,9 (3)    |
| Ácido Acético<br>+ Acetato       | n.d.                                                  | 415<br>0,7 (3)    | 4.694<br>(2)      | 2.848<br>0,1 (3) | 144<br>0,7 (3)    |
| Ác. Propiônico<br>+ Propionato   | n.d.                                                  | 79,8<br>3 (3)     | 1.455<br>(2)      | 1.050<br>0,1 (3) | 34,3<br>5 (3)     |
| Σ Ânions (meq L <sup>-1</sup> )  | 2.679                                                 | 1.966             | 2.497             | 1.533            | 1.947             |
| Σ Cátions (meq L <sup>-1</sup> ) | 2.684                                                 | 1.964             | 2.534             | 1.814            | 1.856             |
| <b>Balanco iônico (%)</b>        | <b>0,1</b>                                            | <b>0,1</b>        | <b>0,7</b>        | <b>8,4</b>       | <b>2,4</b>        |

n.d. - não determinado.

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.

|       | Cl/Br | SDT/Br |         | Cl/Br | SDT/Br |
|-------|-------|--------|---------|-------|--------|
| J0305 | 343   | 579    | A0803   | 451   | 798    |
| BA    | 724   | 1170   | B0803   | 504   | 876    |
| K0305 | 331   | 547    | G0604   | 453   | 828    |
| O0405 | 533   | 930    | A       | 327   | 578    |
| Q0405 | 861   | 1490   | C0803   | 494   | 840    |
| R0405 | 324   | 563    | D0803   | 548   | 938    |
| P0405 | 446   | 799    | H0604   | 652   | 1092   |
| N0405 | 330   | 565    | I0604   | 314   | 566    |
| X0405 | 341   | 611    | L0405   | 229   | 422    |
| M0405 | 330   | 593    | B1 0405 | 399   | 716    |
| F0803 | 455   | 805    | A1 0405 | 611   | 1069   |
| C     | 485   | 867    | C/2006  | 317   | 518    |
| E0803 | 467   | 837    | I/2006  | 689   | 1184   |
| B     | 469   | 815    | ES      | 620   | 1018   |
| S0405 | 287   | 508    | Mar     | 284   | 550    |



|           |           |         |         |         |         |
|-----------|-----------|---------|---------|---------|---------|
| ◆ J       | ■ BA      | ▲ K0305 | ✕ O0405 | ✕ Q0405 | ● R0405 |
| + P0405   | - N0405   | - X0405 | ◆ M0405 | ■ F0803 | ▲ C     |
| ✕ E0803   | ✕ B       | ● S0405 | + A0803 | - B0803 | - G0604 |
| ◆ A       | ■ C0803   | ▲ D0803 | ✕ H0604 | ✕ I0604 | ● L0405 |
| + B1 0405 | - A1 0405 | - C2006 | ◆ I2006 | ■ ES    | ▲ Mar   |

Figura 32: Gráfico Cl/Br versus concentração de cloreto ( $\text{mg L}^{-1}$ ).

#### 4.6.5.

#### O sistema Ba – SO<sub>4</sub>

O íon sulfato está presente nas águas de formação em concentrações que não passam de 1.000 mg L<sup>-1</sup>, enquanto que a água do mar contém cerca de 2.700 mg L<sup>-1</sup> ou mesmo concentrações mais altas em salmouras residuais (*residual brines*) formadas pela evaporação da água do mar (Kharaka & Hanor, 2003). Ao contrário do mencionado para os principais cátions, não há nenhuma correlação entre a concentração de sulfato e cloreto ou salinidade, mas a solubilidade da anidrita (CaSO<sub>4</sub>), uma das fontes de sulfato, diminui rapidamente com o aumento da temperatura. As grandes variações nas concentrações de sulfato podem envolver: (i) liberação de sulfato pela dissolução de minerais tais como gipsita (CaSO<sub>4</sub> .2H<sub>2</sub>O) e anidrita (Hitchon, 1996) e pela oxidação das piratas (Dworkin & Land, 1996); (ii) mistura de fluidos dispersivos (*dispersive fluid mixing*); (iii) precipitação como barita (BaSO<sub>4</sub>); (iv) remoção por bactérias redutoras de sulfato (BSR) em zonas rasas e mais profundas, particularmente na presença de hidrocarbonetos (Gavrieli et al., 1995); (v) remoção termoquímica do sulfato (TSR), que se torna importante em temperaturas acima de 100 °C (Machel, 2001).

Segundo o critério que limita em cerca de 1000 mg L<sup>-1</sup> a concentração do íon sulfato nas águas de formação, neste estudo, apenas 13 das 34 amostras poderiam ser classificadas como tal (Figura 33 e Figura 34- vide destaque). As águas extraídas dos seguintes óleos apresentaram esta faixa de concentração de sulfato (em mg L<sup>-1</sup>): ES (15), I/2006 (31,3), BA (31,4), K0803 (72,8), C/2006 (139), G0604 (283), A0803 (491), N0405 (540), D0803 (566), I0604 (606), H0604 (700), A (821) e C0803 (871).

Com relação à determinação do íon sulfato é importante salientar a necessidade de preservação, tanto da amostra original (óleo), quanto da água extraída, pois ambas estão sujeitas à oxidação de compostos de enxofre presentes no óleo (p.ex. sulfetos), que resulta em um aumento das concentrações deste íon. Não pode ser excluída a possibilidade de que as altas concentrações de sulfato determinadas em algumas amostras sejam resultados desse fenômeno, uma vez que não se têm informações a respeito da amostragem das amostras em campo e das precauções tomadas para preservá-las.

As Figuras 32 e 33 apresentam um diagrama de correlação entre as concentrações de bário e sulfato nas águas extraídas. Para algumas amostras observa-se a diminuição acentuada da concentração de bário em função do aumento de sulfato, indicando o efeito tampão de barita ( $\text{BaSO}_4$ ) no controle da concentração do  $\text{Ba}^{2+}$ . Perfil semelhante, mostrado na Figura 35, foi reportado por Hanor (2001). Ambos os gráficos (Figuras 34 e 35) mostram um número considerável de amostras de águas aparentemente supersaturadas em barita.

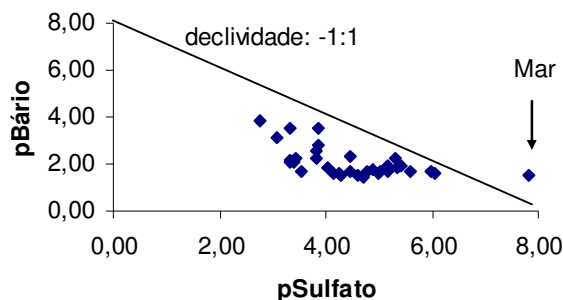


Figura 33: Distribuição de Ba ( $-\log\{\text{Ba}^{2+}\}$ ) em função de Sulfato ( $-\log[\text{SO}_4^{2-}]$ ) para as amostras de água conata e a água do mar ( $n=34$ ).

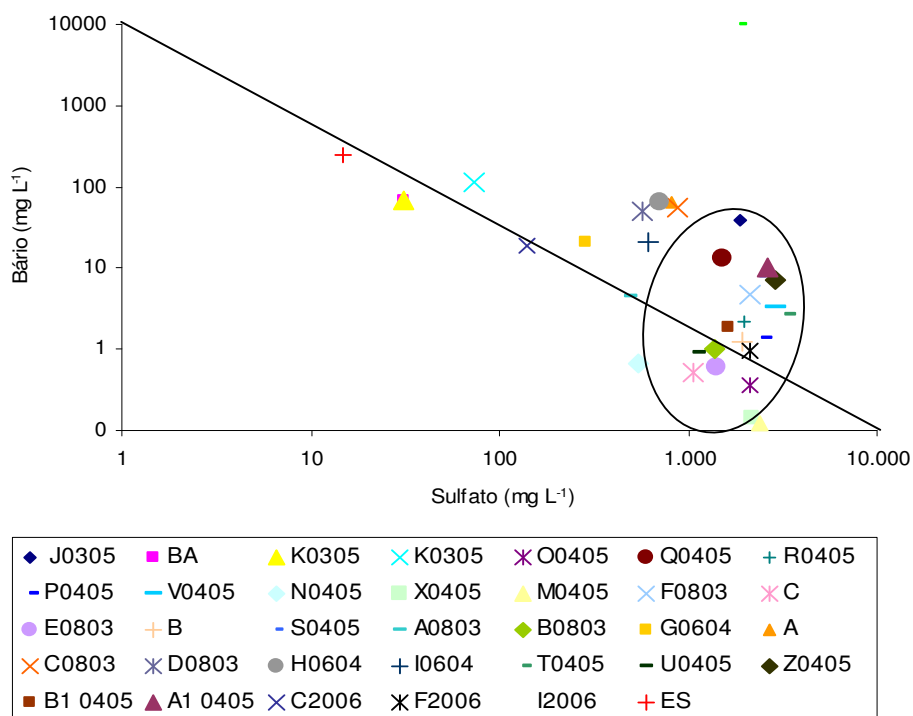


Figura 34: Gráfico indicativo da variação da concentração de Ba em função da concentração de sulfato nas águas extraídas. Grande número de amostras com Sulfato  $> 1000 \text{ mg L}^{-1}$ .

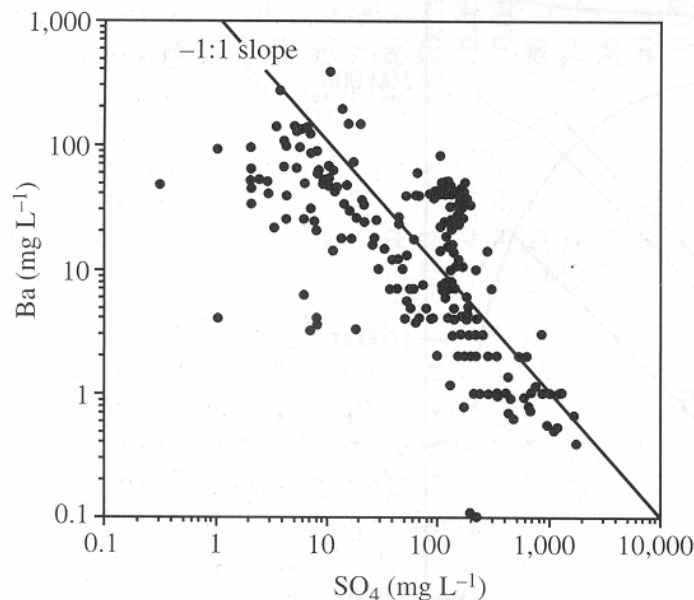


Figura 35: Variações da concentração de Ba dissolvido em função da concentração de  $\text{SO}_4^{2-}$  em águas de bacias oceânicas (mundo inteiro), indicando o efeito tampão de barita ( $\text{BaSO}_4$ ) no controle da concentração de  $\text{Ba}^{2+}$  (Hanor, 2001).

A Tabela 43 relaciona os valores de índice de saturação (IS) calculados pela utilização do programa MULTISCALE (Kaasa, 1998). Esse programa simula o potencial de precipitação dos sais de sulfato de bário e de estrôncio, além de carbonato de cálcio, segundo condições de pressão e temperaturas genéricas para diferentes reservatórios. Por falta de informações mais realistas, foram considerados nos cálculos de simulação apenas os seguintes parâmetros: a composição de cada água, para o cálculo das atividades dos íons; o pH medido ou arbitrado como pH = 7; temperatura de 25 °C e pressão de 1 bar.

O índice de saturação (IS) de um mineral como, por exemplo, a barita ( $\text{BaSO}_4$ ), é dado pela expressão:

$$\text{IS} = \log_{10} \frac{(a_{\text{Ba}^{2+}})(a_{\text{SO}_4^{2-}})}{K_{\text{mineral}}^0}$$

Se:

IS = 0; mineral em equilíbrio com a solução.

IS < 0; solução não está saturada.

IS > 0; solução está supersaturada.

Onde  $K^0$  é a constante termodinâmica de equilíbrio da reação:

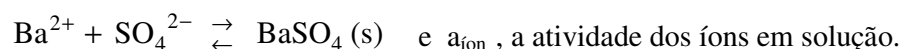


Tabela 43: Valores de índice de saturação para  $\text{BaSO}_4$  e  $\text{SrSO}_4$  calculados através do programa Multiscale ( $T = 25^\circ\text{C}$  e pressão = 1,013 atm)

| Óleo   | $\text{BaSO}_4$ | $\text{SrSO}_4$ | Óleo    | $\text{BaSO}_4$ | $\text{SrSO}_4$ |
|--------|-----------------|-----------------|---------|-----------------|-----------------|
| J0305  | 39              | 0,9             | B0803   | 12              | 0,8             |
| BA     | 9,8             | 0,07            | G0604   | 955             | 3,9             |
| K0305  | 38              | 0,2             | A       | 281             | 1,4             |
| O0405  | 7,1             | 1,5             | C0803   | 354             | 1,4             |
| Q04050 | 129             | 0,4             | D0803   | 155             | 0,9             |
| R0405  | 40              | 0,3             | H0604   | 181             | 2               |
| P0405  | n.d.            | 0,4             | I0604   | 61              | 1,2             |
| V0405  | n.d.            | 0,7             | L0405   | n.d.            | 0,1             |
| N0405  | 6               | 0,5             | U0405   | n.d.            | 0               |
| X0405  | 3,0             | 1,2             | T0405   | n.d.            | 0,2             |
| M0405  | 4,2             | 1,2             | Z0405   | 81              | 1,9             |
| F0803  | 37              | 2,7             | B1 0405 | 24              | 0,9             |
| C      | 5,6             | 0,9             | A1 0405 | 239             | 1,1             |
| E0803  | 6,2             | 1,2             | C/2006  | 12              | 0,1             |
| B      | 16              | 1,6             | F/2006  | 18              | 2               |
| S0405  | 172             | 1,4             | I/2006  | 4,5             | 0               |
| A0803  | 21              | 0,6             | ES      | 13              | 0,04            |

De acordo com a simulação apresentada nesta tabela, as águas na sua totalidade (excetuando-se as cinco amostras, para as quais o IS não foi calculado), estariam supersaturadas em  $\text{BaSO}_4$ . Algumas amostras apresentariam as mesmas condições de supersaturação para  $\text{SrSO}_4$ .

Essa supersaturação das águas com os sais pouco solúveis, principalmente  $\text{BaSO}_4$ , não tem apenas consequências para o potencial de incrustação das mesmas, mas também para o procedimento de extração e análise aqui utilizado. A presença de cristais em suspensão, especialmente num sistema óleo-água, poderia causar uma recuperação incompleta dos analitos associados à fase sólida. Entretanto, cálculos de solubilidade de barita mostraram que nas experiências de extração (óleo + água adicionada) as soluções não apresentavam supersaturação em relação a este sal. (Tabela 44).

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<sub>4</sub>.

| Amostras | Ba<br>(mg L <sup>-1</sup> ) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup><br>(mg L <sup>-1</sup> ) | [Ba <sup>2+</sup> ]<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | [SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]<br>(mol L <sup>-1</sup> ) | PI                       |
|----------|-----------------------------|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------|------------------------------------------------------------|--------------------------|
| J0305    | 0,025                       | 0,580                                                  | 1,81 x 10 <sup>-7</sup>                       | 6,04 x 10 <sup>-6</sup>                                    | 1,09 x 10 <sup>-12</sup> |
| K0305    | 0,214                       | 0,540                                                  | 1,56 x 10 <sup>-6</sup>                       | 5,62 x 10 <sup>-6</sup>                                    | 8,77 x 10 <sup>-12</sup> |
| Q0405    | 0,006                       | 0,650                                                  | 4,38 x 10 <sup>-8</sup>                       | 6,77 x 10 <sup>-6</sup>                                    | 2,96 x 10 <sup>-13</sup> |
| L0405    | 0,001                       | 0,460                                                  | 5,40 x 10 <sup>-9</sup>                       | 4,79 x 10 <sup>-6</sup>                                    | 2,59 x 10 <sup>-14</sup> |
| O0405    | 0,008                       | 50,58                                                  | 6,10 x 10 <sup>-8</sup>                       | 5,27 x 10 <sup>-4</sup>                                    | 3,21 x 10 <sup>-11</sup> |
| P0405    | 0,001                       | 0,249                                                  | 5,26 x 10 <sup>-9</sup>                       | 2,59 x 10 <sup>-6</sup>                                    | 1,36 x 10 <sup>-14</sup> |
| Q0405    | 0,007                       | 0,700                                                  | 5,15 x 10 <sup>-8</sup>                       | 7,29 x 10 <sup>-6</sup>                                    | 3,75 x 10 <sup>-13</sup> |
| R0405    | 0,001                       | 0,483                                                  | 5,40 x 10 <sup>-9</sup>                       | 5,03 x 10 <sup>-6</sup>                                    | 2,72 x 10 <sup>-14</sup> |
| S0405    | 0,047                       | 14,5                                                   | 3,40 x 10 <sup>-7</sup>                       | 1,51 x 10 <sup>-4</sup>                                    | 5,15 x 10 <sup>-11</sup> |
| T0405    | 0,001                       | 0,132                                                  | 4,49 x 10 <sup>-9</sup>                       | 1,37 x 10 <sup>-6</sup>                                    | 6,16 x 10 <sup>-15</sup> |
| U0405    | 0,001                       | 0,743                                                  | 4,51 x 10 <sup>-9</sup>                       | 7,74 x 10 <sup>-6</sup>                                    | 3,49 x 10 <sup>-14</sup> |
| V0405    | 0,001                       | 0,701                                                  | 4,88 x 10 <sup>-9</sup>                       | 7,30 x 10 <sup>-6</sup>                                    | 3,56 x 10 <sup>-14</sup> |
| Z0405    | 0,002                       | 0,841                                                  | 1,65 x 10 <sup>-8</sup>                       | 8,76 x 10 <sup>-6</sup>                                    | 1,45 x 10 <sup>-13</sup> |
| A1 0405  | 0,004                       | 1,00                                                   | 2,71 x 10 <sup>-8</sup>                       | 1,04 x 10 <sup>-5</sup>                                    | 2,83 x 10 <sup>-13</sup> |
| B1 0405  | 0,004                       | 3,10                                                   | 2,74 x 10 <sup>-8</sup>                       | 3,23 x 10 <sup>-5</sup>                                    | 8,85 x 10 <sup>-13</sup> |
| C0803    | 0,1571                      | 4,43                                                   | 1,15 x 10 <sup>-6</sup>                       | 4,61 x 10 <sup>-5</sup>                                    | 5,29 x 10 <sup>-11</sup> |

$$\text{BaSO}_4 \quad K_{ps} = 1,00 \times 10^{-9,98} \text{ (25 °C)}$$

#### 4.6.6.

#### Ânions orgânicos nas águas extraídas

As concentrações das espécies orgânicas dissolvidas nas águas de formação (20-200 °C) são muito maiores do que nas águas subterrâneas. As concentrações de acetato podem chegar à faixa de 10.000 mg L<sup>-1</sup> (Kharaka & Hannor, 2003). As espécies orgânicas predominantes nessas águas são: acetato, propionato, butirato e valeriato. Antes da identificação dos ânions destes ácidos alifáticos, essas espécies eram geralmente agrupadas e relatadas como alcalinidade (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>), porque elas eram tituladas com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que é usado na determinação da alcalinidade de amostras de águas dos campos petrolíferos. Esses ânions de ácidos orgânicos representam a maior parte da alcalinidade total (até 99%), em temperaturas de 80 - 140 °C, nos reservatórios (Carothers & Kharaka, 1978). Essas concentrações são controladas pela temperatura da subsuperfície e pela idade das rochas reservatório. Kharaka et al. (2000) distribuem esses ânions de ácidos alifáticos em três zonas distintas de temperatura. Na chamada *Zona 1*, a concentração desses ânions é < 500

mg L<sup>-1</sup> e as temperaturas < 80 °C. A concentração de acetato nessa zona é geralmente baixa, e há predominância de propionato. Acredita-se ser a degradação bacteriana a responsável pelas baixas concentrações nessa zona. As maiores concentrações de ânions de ácidos alifáticos estão presentes nas rochas-reservatório mais jovens e rasas (idade Terciário), na *Zona 2* (temperatura 80 – 120 °C). A concentração decresce nessa zona com o aumento da temperatura da subsuperfície e com a idade das rochas. O acetato representa mais de 90% dos ânions ácidos e propionato cerca de 5%. Na *Zona 3* (temperatura >160 °C), a ausência desses ânions indica que a descarboxilação térmica foi a responsável pela conversão dos ânions orgânicos em CO<sub>2</sub> e hidrocarbonetos gasosos (Kharaka et al., 2000).

No presente trabalho, os ânions formiato, acetato e propionato foram determinados em 14 amostras de água recém-extraídas e bem conservadas, a fim de se manter a integridade dos analitos (vide Tabela 41 e Anexo I). As concentrações observadas do íon formiato foram de: 103 (I/2006) até 7.324 mg L<sup>-1</sup> (Q 0405); para o acetato variou de 144 (BA) até 24.630 mg L<sup>-1</sup> (Q0405) e, finalmente, para o propionato a menor concentração verificada foi de 34,4 (BA) e a maior de 3.675 mg L<sup>-1</sup> (Q0405). As concentrações elevadas, sobretudo de acetato, para as amostras J0604 e R0405, estão de acordo com o esperado para as águas de formação (~10.000 mg L<sup>-1</sup>) e, em geral, em todas as amostras o acetato é a espécie orgânica predominante. A única amostra que apresentou uma concentração anômala foi a amostra Q0405 com uma concentração quase duas vezes e meia acima do máximo esperado. Algumas hipóteses podem ser levantadas para explicar este valor: (i): grande incerteza associada nas determinações dos óleos com valor de teor de água muito baixo (0,08%), que é ampliado pelo fator de diluição das amostras; (ii) possibilidade de tratamento ácido (H<sub>3</sub>CCOOH/HCOOH) no poço para remoção de incrustação de CaCO<sub>3</sub> e (iii) possibilidade de um incremento na concentração deste íon em função de uma maior degradação/oxidação desta amostra.

Há grande deficiência de dados na literatura acerca da concentração de ácidos orgânicos em petróleo e, especialmente, em relação às águas associadas, sobretudo para os óleos brasileiros. Trevisan et al. (2006) comentam que os óleos pesados provenientes do ambiente *offshore* têm alto teor de acidez orgânica. O índice de acidez, medido pelo TAN (*Total Organic Acid Content*) é particularmente importante pelo que representa em termos de desafio às operações de refino. Esses

ácidos orgânicos contribuem para a precipitação de sais organometálicos, formadores de depósitos nas paredes de equipamentos de processamento de fluidos.

#### 4.7.

#### Composição dos óleos: balanço de massas

Devido à complexidade da matriz, um longo estudo da melhor metodologia que propiciasse uma análise multielementar confiável do óleo foi desenvolvido. A Tabela 45 exemplifica os resultados obtidos para o balanço de massas do óleo J0305, que foi analisado pela técnica de microemulsão (ICP OES e ICP-MS) e depois a fase aquosa associada (*oil water*) foi extraída pela metodologia já descrita. O cálculo do percentual de recuperação, exemplificado para o elemento Ca na alíquota 1 do óleo J0305, foi feito da seguinte forma:

$$\text{Massa de Ca na massa de óleo extraída} = 4,97 \mu\text{g g}^{-1} \times 20,2796 \text{ g} = 100,79 \mu\text{g}$$

$$\text{Massa de Ca no volume total de H}_2\text{O} = 2,28 \mu\text{g mL}^{-1} \times 42,92 \text{ mL} = 97,86 \mu\text{g}$$

$$\underline{\% \text{ de recuperação do Ca}} = \text{total água} / \text{total óleo} = 97,86 / 100,79 = \underline{97,1\%}$$

Resultados sobre a recuperação de Ca e Ba neste procedimento encontram-se na Tabela 45, mostrando a boa repetitividade das duas etapas de análise (óleo e água). As Tabelas 46 - 50 confirmam isso, com poucas exceções, para outros óleos e elementos.

O Anexo III apresenta o Balanço de Massas para outros óleos submetidos aos processos de análise. A concentração de 4 elementos de interesse foi destacada: Mg, Ca, Ba e Sr. As concentrações totais obtidas no óleo foram comparadas com os valores determinados pela extração na fase aquosa, obtendo-se, em geral, recuperação satisfatória para as amostras que apresentam maior concentração desses elementos (exemplos: J0305, K0305, O0405 e S0405), indicando que eles estão associados, predominantemente à fase aquosa dos óleos. Para as amostras de baixa concentração, devido aos erros analíticos envolvidos, os dados de recuperação não foram conclusivos.

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.

|                        |         | Ca                                   |       |        | Ba                                     |       |        |
|------------------------|---------|--------------------------------------|-------|--------|----------------------------------------|-------|--------|
| Média óleo = →         |         | 4,97 ± 0,42 µg g <sup>-1</sup> (n=3) |       |        | 0,047 ± 0,003 µg g <sup>-1</sup> (n=3) |       |        |
| Alíquotas extraídas    |         |                                      |       |        |                                        |       |        |
| H <sub>2</sub> O-extr. | Óleo    | Água                                 | Alíq. | Recup. | Água                                   | Alíq. | Recup. |
| (mL)                   | (g)     | (mg L <sup>-1</sup> )                |       | (%)    | (mg L <sup>-1</sup> )                  |       | (%)    |
| 42,92                  | 20,2796 | 3.508                                | 2,28  | 97,1   | 39,1                                   | 0,025 | 112    |
| 41,87                  | 17,7029 | 3.442                                | 2,01  | 95,6   | 37,7                                   | 0,021 | 108    |
| 41,88                  | 21,2452 | 3.392                                | 2,37  | 93,9   | 36,8                                   | 0,025 | 105    |
| 42,75                  | 19,2713 | 3.526                                | 2,19  | 97,7   | 38,0                                   | 0,023 | 109    |
| 43,23                  | 19,1072 | 3.602                                | 2,19  | 99,8   | 39,7                                   | 0,024 | 114    |
| 42,65                  | 20,9738 | 3.910                                | 2,59  | 106    | 40,8                                   | 0,027 | 117    |
| 42,86                  | 18,9486 | 3.430                                | 2,09  | 95,2   | 37,4                                   | 0,022 | 107    |
| 43,13                  | 18,4958 | 3.552                                | 2,10  | 98,6   | 38,5                                   | 0,022 | 110    |
| 39,99                  | 18,7622 | 3.312                                | 2,15  | 92,1   | 37,1                                   | 0,024 | 107    |
| 40,05                  | 17,6723 | 3.310                                | 2,02  | 92,2   | 38,6                                   | 0,023 | 111    |

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.

|    | Óleo em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n) | Recuperação em % (n) |
|----|----------------------------------|----------------------|
| Mg | $158 \pm 14$ (3)                 | 104 – 111 (6)        |
| Ca | $956 \pm 62$ (3)                 | 102 – 107 (6)        |
| Sr | $92,6 \pm 8,2$ (3)               | 93 – 105 (3)         |
| Ba | $53,3 \pm 1,4$ (3)               | 75 – 77 (3)          |
| Ni | $9,58 \pm 0,3$ (6)               | < 0,1                |
| V  | $18,4 \pm 0,3$ (6)               | < 0,1                |
| B  | $7,79 \pm 0,91$ (3)              | 99 – 110 (3)         |
| Fe | $7,35 \pm 0,24$ (6)              | < 0,1                |
| Mn | 0,614 (2)                        | 108 – 118 (3)        |
| Co | $0,191 \pm 0,009$ (6)            | < 0,1                |

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.

|    | Óleo em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n) | Recuperação em % (n) |
|----|----------------------------------|----------------------|
| Mg | $28,5 \pm 0,5$ (3)               | 90 – 95 (8)          |
| Ca | $105 \pm 1$ (3)                  | 114 – 120 (8)        |
| Sr | $20,3 \pm 1,3$ (3)               | 111 – 119 (8)        |
| Ba | $4,07 \pm 0,05$ (3)              | 110-120 (8)          |
| Ni | $4,85 \pm 0,04$ (3)              | < 0,1                |
| V  | $7,92 \pm 0,05$ (3)              | < 0,1                |
| B  | $2,00 \pm 0,34$ (3)              | 113 – 120 (8)        |
| Fe | $0,900 \pm 0,119$ (3)            | < 0,1                |
| Mn | $0,016 \pm 0,001$ (3)            | 97 – 104 (8)         |

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.

|    | Óleo em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n) | Recuperação em % (n) |
|----|----------------------------------|----------------------|
| Mg | $2,69 \pm 0,09$ (3)              | 65 – 102 (10)        |
| Ca | $6,30 \pm 0,14$ (3)              | 121 – 160 (10)       |
| Sr | $1,86 \pm 0,02$ (5)              | 66 – 96 (10)         |
| Ba | $0,192 \pm 0,016$ (3)            | 76 – 107 (10)        |
| Ni | $18,9 \pm 0,1$ (5)               | < 0,1                |
| V  | $24,6 \pm 0,1$ (5)               | < 0,1                |
| Na | $177 \pm 2$ (5)                  | 68 – 96 (10)         |

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.

|    | Óleo em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n) | Recuperação em % (n) |
|----|----------------------------------|----------------------|
| Mg | $2,74 \pm 0,21$ (5)              | 78 – 93 (10)         |
| Ca | $6,61 \pm 0,47$ (5)              | 137 - 156 (10)       |
| Sr | $1,52 \pm 0,05$ (5)              | 98 - 106 (10)        |
| Ba | < 0,05                           | < 0,1                |
| Ni | $21,9 \pm 0,9$ (5)               | < 0,1                |
| V  | $27,8 \pm 0,8$ (5)               | < 0,1                |
| Na | $164 \pm 6$ (5)                  | 88 - 102 (10)        |

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.

|    | Óleo em $\mu\text{g g}^{-1}$ (n) | Recuperação em % (n) |
|----|----------------------------------|----------------------|
| Mg | $28,3 \pm 0,8$ (3)               | 96 – 108 (4)         |
| Ca | $134 \pm 2$ (3)                  | 108 – 121 (4)        |
| Sr | $25,5 \pm 0,4$ (3)               | 105 – 118 (4)        |
| Ba | $3,37 \pm 0,05$ (3)              | 127 – 142 (4)        |
| Ni | $4,32 \pm 0,37$ (3)              | < 0,1                |
| V  | $6,24 \pm 0,33$ (3)              | < 0,1                |
| B  | $3,42 \pm 0,20$ (3)              | 85 – 95 (4)          |
| Na | $2.002 \pm 31$ (3)               | 121-139 (4)          |

## 4.8.

### Tratamento estatístico dos dados

#### 4.8.1.

#### Análise de componentes principais (ACP)

A análise fatorial, da qual a análise de componentes principais é uma variante, visa encontrar um conjunto reduzido de fatores, criando uma estrutura simples, para melhor elucidar as interações entre as variáveis, reunindo aquelas com a mesma tendência de correlação estatística. A análise dos componentes principais tem sido amplamente utilizada em estudos geoquímicos e em outras áreas (Pinto, 2006; Webb & Kuhn, 2004; Melloul & Collin, 1992) e é uma importante ferramenta para tratamento de dados multivariados. Neste método, as variáveis presentes são transformadas em uma matriz de dados com muitas variáveis, representadas através de um número menor de fatores. Um novo sistema de eixos, denominados de componentes principais, fatores ou autovetores, é construído representando as amostras, onde a natureza multivariada dos dados pode ser visualizada em poucas dimensões. Tais novas variáveis estabelecem a ordem decrescente da quantidade de informação estatística que são capazes de fornecer. Assim, a primeira aponta a direção de maior variação de dados, a segunda que é ortogonal à primeira, aponta outra direção que descreve a maior variação restante dos dados, e assim por diante (Webb & Kuhn, 2004).

A matriz de carga (*loading*) de cada variável nos componentes principais ao ser multiplicada pela matriz de dados vai dar origem à matriz de contagem (*score*) de cada caso em relação aos componentes principais. Esses valores podem ser dispostos num diagrama de dispersão, em que os eixos são os dois componentes principais mais importantes, e mostram o relacionamento entre os casos, condicionados pelas variáveis medidas (Landim, 2000). As cargas de cada variável em relação aos componentes principais indicam relações de proporcionalidade direta ou inversa, dependendo do sinal ser positivo ou negativo. Normalmente, o procedimento é executado inicialmente com o uso de todas as variáveis disponíveis. O exame dos resultados obtidos nessa etapa inicial, abrangendo o número de fatores importantes, as variâncias e as cargas de cada variável, indica as variáveis que devem ser excluídas na etapa seguinte. As repetições do procedimento, com a exclusão das variáveis indicadas em cada etapa, vão refinando a análise até a sua

etapa final, de onde são extraídos o número necessário de fatores e as variáveis de importância real na análise.

#### 4.8.1.1.

#### **Aplicação da análise de componentes principais às amostras de água**

O tratamento estatístico dos dados foi realizado com o programa SPSS® (SPSS, Chicago, EUA), empregando-se o módulo de análise de fatores, sob as seguintes condições: (1) modo de análise de componentes principais; (2) extração dos fatores cujos autovalores fossem superiores a 1; (3) rotação Varimax; (4) utilização, como variáveis, dos analitos principais em águas de formação no Mar do Norte, sugeridos por Webb & Kuhn (2004), ou seja, Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, Cl e  $\text{SO}_4^{2-}$ .

O tratamento aplicado aos resultados analíticos das amostras de água extraídas de óleo forneceu dois fatores que, em conjunto, explicam 79% da variância dos dados. O fator 1 explica 53,6 % da variância e aparentemente está relacionado com a água de formação; as variáveis com maiores cargas neste fator são Cl, Na, Ca, Sr, Ba e Mg (Tabela 51). Por sua vez, o fator 2 responde por 24,8 % da variância, e parece estar relacionado com a água do mar. Nesse fator, as variáveis com maiores cargas são K e  $\text{SO}_4^{2-}$  (Tabela 51). O gráfico de contagem (*score*) de cada amostra no eixo dos dois fatores é mostrado na Figura 36; a tabela completa de contagens encontra-se no Anexo IV. Deve-se ressaltar que os resultados analíticos, que apresentavam valores inferiores ao limite de detecção da técnica utilizada, foram considerados iguais à metade desse limite para esse tratamento estatístico.

O gráfico permite visualizar que diversas amostras não pertencem a nenhum agrupamento, como é o caso da amostra ES, que apresenta um alto teor de sólidos dissolvidos totais ( $\text{SDT} = 155.688 \text{ mg L}^{-1}$ ) e possui um perfil peculiar com elevado teor de Ba ( $243 \text{ mg L}^{-1}$ ) e de Ca ( $5.867 \text{ mg L}^{-1}$ ) e baixa concentração sulfato ( $15 \text{ mg L}^{-1}$ ). Outras amostras que se encontram isoladas são as de código BA, K0305, e J0305 (=J, na Figura 36), todas do mesmo campo, e com teores de sólidos dissolvidos cerca de três vezes maiores que o da água do mar. O que diferencia essas amostras entre si são os teores de água no óleo de onde foram extraídas: 6,5% (BA); 3,6% (K0305) e 0,12% (J0305). As amostras F0803 e Z0405 também se

encontram isoladas, pois apresentam simultaneamente altas concentrações de sólidos dissolvidos e de sulfato.

Tabela 51: Fatores de carregamento (*Factor loadings*) com rotação Varimax para as variáveis analisadas nas águas extraídas das amostras de óleo.

| Variáveis                     | Fator 1 | Fator 2 |
|-------------------------------|---------|---------|
| Cl                            | 0,961   |         |
| Na                            | 0,925   |         |
| Ca                            | 0,896   |         |
| Sr                            | 0,878   |         |
| Ba                            | 0,747   |         |
| Mg                            | 0,589   |         |
| K                             |         | 0,906   |
| SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> |         | 0,796   |
| Variância total (%)           | 53,6    | 24,8    |

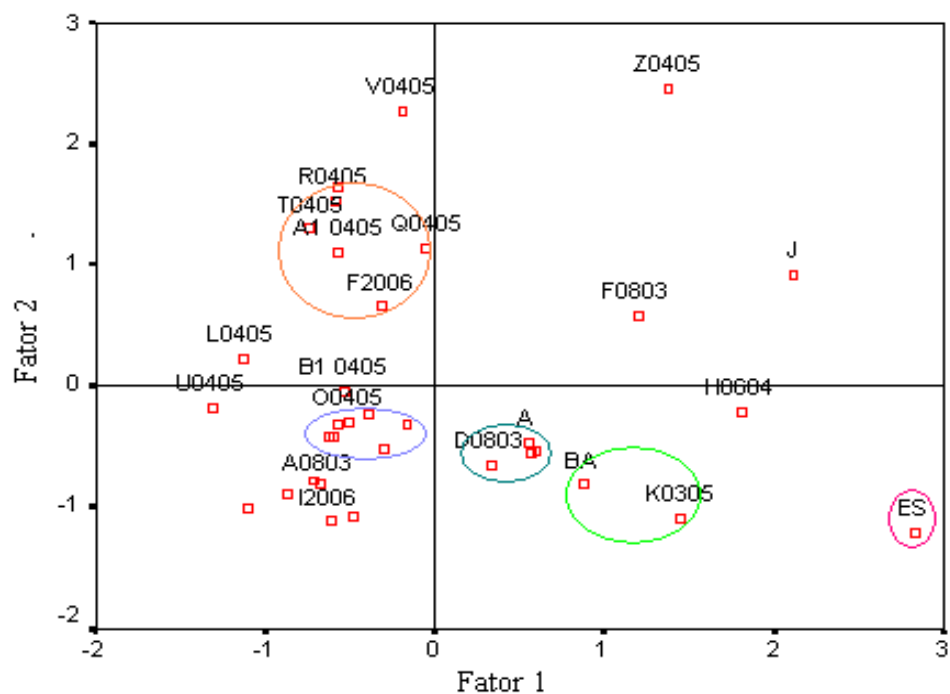


Figura 36: Gráfico de contagens das amostras de água extraídas dos óleos nos dois componentes principais. (Tabela de contagens no Anexo IV)

Não considerando as amostras ES, BA e K0305, três outros grupos de amostras podem ser observados na Figura 36. Um deles, identificado pela amostra D0803, possui quatro amostras do mesmo campo, (incluindo C0803, A, I0604) apresentando perfil típico das águas ricas em cálcio e estrôncio, o que é explicável pelos depósitos de carbonato próximos ao reservatório. Outro grupo pode ser identificado na região do gráfico onde se encontra a amostra O0405, entre outras (M0405, X0405, S0405, B, B0803, E0803). Este grupo de amostras, originadas de dois campos, apresenta teores de Mg um pouco mais elevados, baixos teores de Ba e concentrações de sulfato mais elevadas, típicos da água do mar. Como pode ser comprovado pela Figura 37, o poço de onde a amostra O0405 foi coletada já apresentava, segundo informações da Petrobras, cerca de 65% de água do mar na ocasião da amostragem (20/06/2004), o que pode explicar o perfil observado. Um outro grupo de amostras pode ser identificado na região onde se encontram as amostras A1 0405 e Q0405. Esse grupo é composto, de modo geral, por amostras com baixo percentual de água no óleo. No caso da amostra Q0405, o gráfico da Figura 38: sugere possibilidade de mistura da água do reservatório com água do mar, por ocasião da amostragem (07/09/2004). Para a melhor compreensão das associações entre as amostras observadas no gráfico da Figura 36, seria necessário obter dados complementares sobre o processo de exploração e produção, assim como do pré-tratamento das amostras.

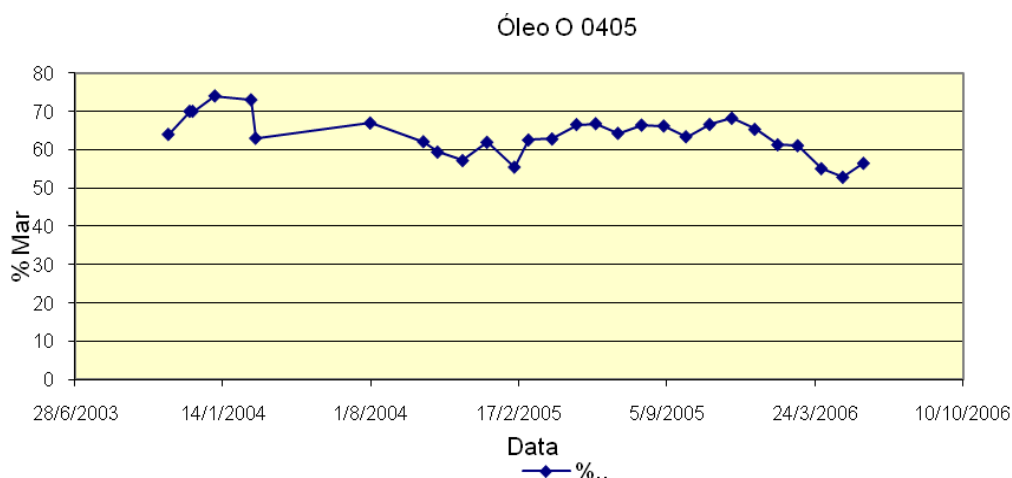


Figura 37: Gráfico do percentual de água do mar em função do tempo no poço correspondente à amostra O0405 (CENPES, 2006).

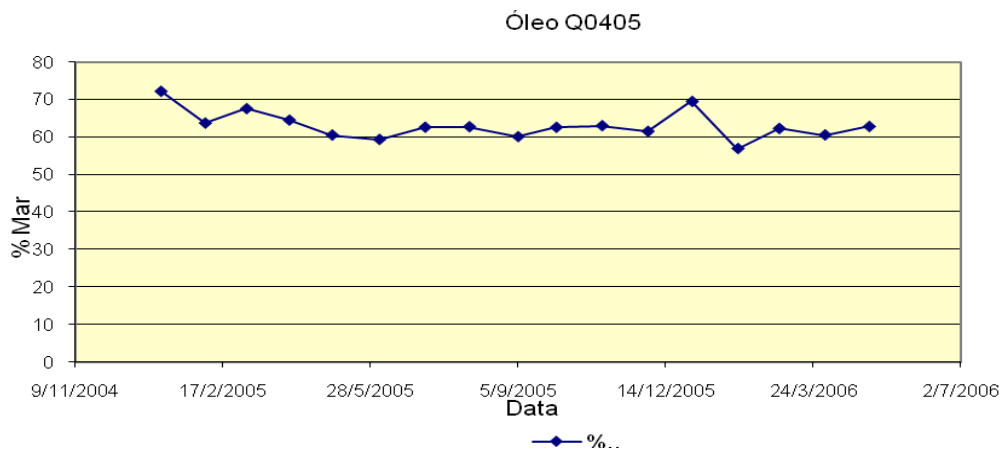


Figura 38: Gráfico do percentual de água do mar em função do tempo no poço correspondente à amostra Q0405 (CENPES, 2006).

#### 4.8.1.2.

##### **Aplicação da análise de componentes principais às amostras de óleo**

A análise de fatores também foi aplicada aos resultados analíticos das amostras de óleo, permitindo identificar os fatores mais relevantes e as cargas de cada variável. A amostra ES foi excluída do conjunto de dados, por apresentar um comportamento extremamente diferenciado em relação às outras amostras, e as amostras M0405, N0405 e X0405, por possuírem um teor extremamente elevado de água no óleo. Inicialmente, o tratamento estatístico foi efetuado com todas as variáveis disponíveis (Ca, Ba, Fe, Mg, Na, Ni, Si, Sr e V); no entanto, as variáveis Fe e Si apresentaram baixas communalidades e foram descartadas. O tratamento foi efetuado nas seguintes condições: (1) modo de análise de componentes principais; (2) extração dos fatores com autovalores superiores a 1; (3) rotação Varimax. A análise forneceu dois fatores que, em conjunto, explicam 87,9% da variância. O fator 1, aparentemente associado a compostos iônicos, explica 52,7 % da variância; Ca, Sr, Mg, Ba, Na são as variáveis com maiores cargas (Tabela 52). O segundo fator, capaz de explicar 35,2 % da variância, parece estar associado a compostos não-iônicos; as variáveis com maiores cargas neste fator são Ni e V (Tabela 52). O gráfico de contagens de cada amostra no eixo dos dois fatores é mostrado na Figura 39 e a tabela completa de contagens encontra-se no Anexo IV. Este gráfico, com exceção dos óleos J0305, K0305 e BA, apresenta grupos melhor definidos que no gráfico das amostras de água. As amostras J0305, K0305 e BA são provenientes do

mesmo campo, porém apresentam uma grande variação no percentual de água (0,12; 3,6 e 6,5 %, respectivamente), o que indica que este percentual é uma variável que merece ser considerada na classificação das amostras de óleo.

Três grupos podem ser observados na Figura 39. O grupo identificado pelas amostras A1 0405 e L0405 apresenta diversas amostras do mesmo campo. Outro grupo é observado em torno da amostra H0803. As amostras B e C integram um grupo que se caracteriza por grande contribuição de água do mar.

A partir desses resultados, pode-se afirmar que a análise de fatores pode contribuir para a compreensão dos fenômenos que ocorrem durante a extração do petróleo e para identificar as associações existentes entre as diversas amostras. Uma discussão mais completa, no entanto, exigiria o conhecimento mais detalhado sobre a origem e o tratamento das amostras.

Tabela 52: Fatores de carregamento com rotação Varimax para as variáveis utilizadas nas análises de óleo total.

| Variáveis           | Fator 1 | Fator 2 |
|---------------------|---------|---------|
| Ca                  | 0,946   |         |
| Sr                  | 0,887   |         |
| Mg                  | 0,876   |         |
| Na                  | 0,855   |         |
| Ba                  | 0,693   |         |
| Ni                  |         | 0,973   |
| V                   |         | 0,973   |
| Variância total (%) | 52,7    | 35,2    |

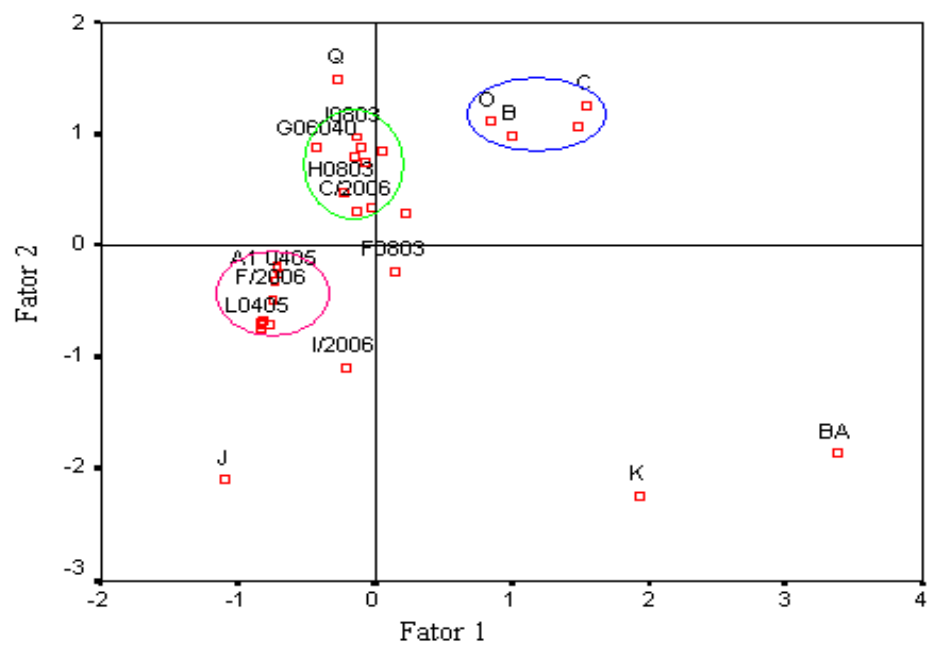


Figura 39: Gráfico de contagens das amostras de óleo nos dois componentes principais.  
(Tabela de contagens no Anexo IV)