



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO NORTE

CENTRO DE TECNOLOGIA – CT

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA TERRA – CCET



PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
PETRÓLEO - PPGCEP

TESE DE DOUTORADO

**UTILIZAÇÃO DA ESTATÍSTICA MULTIVARIADA NO ESTUDO DA
CONTRIBUIÇÃO DE CADA ZONA-RESERVATÓRIO NO VOLUME
DE ÁGUA PRODUZIDA EM UM CAMPO DE PETRÓLEO DA BACIA
POTIGUAR - BRASIL**

Shirley Feitosa Machado Sena

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Co-orientadora: Dra. Emily C. Tossi de Araujo Costa

Natal / RN

2016

**UTILIZAÇÃO DA ESTATÍSTICA MULTIVARIADA NO ESTUDO DA
CONTRIBUIÇÃO DE CADA ZONA-RESERVATÓRIO NO VOLUME
DE ÁGUA PRODUZIDA EM UM CAMPO DE PETRÓLEO DA BACIA
POTIGUAR - BRASIL**

Shirley Feitosa Machado Sena

Natal / RN

2016

Universidade Federal do Rio Grande do Norte - UFRN
Sistema de Bibliotecas - SISBI
Catalogação de Publicação na Fonte. UFRN - Biblioteca Central Zila Mamede

Machado, Shirley Feitosa.

Utilização da estatística multivariada no estudo da contribuição de cada zona-reservatório no volume de água produzida em um campo de petróleo da bacia potiguar - Brasil / Shirley Feitosa Machado. - 2018.

81 f.: il.

Tese (doutorado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Centro de Ciências Exatas e da Terra, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Natal, RN, 2018.

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva.

Coorientadora: Dra. Emily Cintia Tossi de Araújo Costa.

1. Água Produzida - Tese. 2. Campos de Petróleo - Tese. 3. Análise Discriminante - Tese. 4. Cromatografia de Íons - Tese. I. Silva, Djalma Ribeiro da. II. Costa, Emily Cintia Tossi de Araújo. III. Título.

RN/UF/BCZM

CDU 628.16:665.6/.7

Elaborado por FERNANDA DE MEDEIROS FERREIRA AQUINO - CRB-15/301

Shirley Feitosa Machado Sena

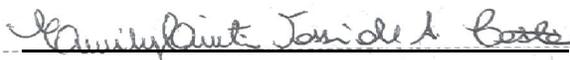
Utilização da Estatística Multivariada no Estudo da Contribuição de Cada Zona-Reservatório no Volume de Água Produzida em um Campo de Petróleo da Bacia Potiguar - Brasil

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, PPGCEP, da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Ciência e Engenharia de Petróleo.

Aprovado em 29 de abril de 2016.



Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva
Orientador – UFRN



Dra. Emily Cintia Tossi de Araújo Costa
Co-Orientadora



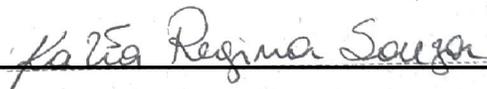
Prof. Dr. André Luis Santos de Pinho
Membro Interno – UFRN



Dra. Danyelle Medeiros de Araújo
Membro Interno – UFRN



Prof. Dr. Jardel Dantas da Cunha
Membro Externo – UFRSA



Prof.ª Dra. Kátia Regina Souza
Membro Externo – IFRN

MACHADO SENA, Shirley Feitosa - Utilização da Estatística Multivariada no Estudo da Contribuição de cada Zona-Reservatório no Volume de Água Produzida em um Campo de Petróleo da Bacia Potiguar - Brasil. Tese de Doutorado, UFRN, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo. Área de Concentração: Pesquisa e Desenvolvimento em Ciência e Engenharia de Petróleo. Linha de Pesquisa: Meio Ambiente, Natal – RN, Brasil.

Orientador: Prof. Dr. Djalma Ribeiro da Silva

Co-orientadora: Dra. Emily C. Tossi de Araujo Costa

RESUMO

Campos de petróleo quando atingem sua maturação é comum o decaimento da produção de hidrocarbonetos sendo necessária, a abertura de novas zonas produtoras. Com a abertura dessas novas zonas, aumenta a produção de água, ficando cada vez mais difícil identificar qual zona é responsável pela maior parte do volume de água produzida. O custo para essa identificação é alto, pois são operações dispendiosas que necessitam de sondas e equipamentos especiais de elevado custo. De acordo com esse panorama esse trabalho visa o estudo e a aplicação da análise discriminante na identificação de assinaturas padrões de cada zonas produtoras e o desenvolvimento de ferramentas gráficas que auxiliam na estimativa da contribuição de cada zona produtora no volume de água produzida em poços que produzam em mais de uma zona ao mesmo tempo. A cromatografia de íons foi à metodologia proposta para a quantificação dos íons presentes nas amostras, sendo essa validada para a análise de cátions majoritários e ânions simultaneamente. Os dados obtidos apresentaram valores satisfatórios para as figuras de mérito, como precisão, seletividade, linearidade entre outros. Através da análise de discriminante foi possível a obtenção de uma função que distingue quimicamente as zonas de produção, e a partir de experimentos com misturas de proporções pré-definidas, foi possível desenvolver modelos matemáticos e ferramentas gráficas para estimar a contribuição das zonas nos poços que produzem em mais de uma zona simultaneamente.

Palavras-Chaves: Água Produzida. Análise Discriminante. Campos de Petróleo. Cromatografia de íons.

ABSTRACT

Oil fields when they reach their maturation are common the decay of the production of hydrocarbons being necessary, the opening of new producing zones. Eat the opening of these new zones, increase water production, and it becomes increasingly difficult to identify which zone is responsible for most of the volume of water produced. The cost for this identification is high because it is expensive operations that require expensive probes and special equipment. According to this panorama, this work aims at the study and the application of the discriminant analysis in the identification of standard signatures of each producing zones and the development of graphical tools that help in estimating the contribution of each producing zone in the volume of water produced in wells that produce in more than one zone at the same time. The ion chromatography was the proposed methodology for the quantification of the ions present in the samples, which was validated for the analysis of major cations and anions simultaneously. The data obtained presented satisfactory values for the figures of merit, such as precision, selectivity, linearity among others. Through the discriminant analysis it was possible to obtain a function that distinguishes chemically the production zones, and from experiments with mixtures of predefined proportions, it was possible to develop mathematical models and graphical tools to estimate the contribution of the zones in the wells that produce in more than one zone simultaneously.

Keywords: Produced Water. Discriminant Analysis. Oil Fields. Ion Chromatography.

“O tempo muito me ensinou: Ensinou a amar a vida, não desistir de lutar, renascer nas derrotas, renunciar às palavras e pensamentos negativos, acreditar nos valores humanos e a ser otimista. Aprendi que mais vale tentar do que recuar... Antes acreditar do que duvidar, que o que vale na vida não é o ponto de partida e sim a nossa caminhada.”.

(Cora Coralina)

Dedicatória.

Dedico este trabalho as pessoas que formam o meu alicerce e são a base da minha vida, meus pais, Aldeci e Izabel e ao meu querido esposo Regivaldo que sempre acreditaram e confiaram em mim.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus por me iluminar e me dar forças para prosseguir nessa caminhada de todos os dias. Sou grata por tantas bênçãos alcançadas.

Ao meu esposo Regivaldo, por toda paciência, pelo amor, cuidado e compreensão ao longo dessa trajetória. Te amo muito!

Aos meus pais Izabel e Aldeci por toda dedicação, pelas lições de vida e pela confiança posta em mim. Vocês são tudo para mim.

Ao Professor Djalma Ribeiro da Silva e a toda equipe que faz o NUPPRAR pelo apoio e incentivo para a conclusão deste trabalho.

Ao NUPPRAR, pela disponibilização dos equipamentos e o espaço físico cedidos para a realização deste trabalho.

As minhas amigas Daniela Karla, Laura Denise, Juliana Patrícia, Yasmine Ísis, Patrícia Rachel, Ellen Kadja, Viviane Campos, Adriana Zambotto, Sheila Bernhard e Lucymara Alves que sempre estiveram comigo, me apoiando, me incentivando e também me fazendo rir e chorar quando necessário. O meu muito obrigado, vocês todos são foram fundamentais para a minha jornada.

Também não poderia deixar de agradecer a Sr. Otaciano e Dona Francisca por todos os “bons dias”, cafezinhos especiais, conselhos e incentivos durante toda essa jornada, sem sobra de dúvida os dias foram muito mais proveitosos ao lado de vocês.

Ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo pela oportunidade.

A Petrobras pelo fornecimento das amostras e financiamento do NUPPRAR.

A todos os Professores dos cursos do PPGCEP pela experiência transmitida.

SUMÁRIO

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1. INTRODUÇÃO.....	2
1.1 OBJETIVO GERAL.....	3
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	4
2. ASPECTOS TEÓRICOS.....	6
2.1 O PETRÓLEO, SUA EXPLORAÇÃO E PRODUÇÃO.....	6
2.2 A ÁGUA PRODUZIDA (AP).....	8
2.2.1 Dados da Produção Global de Água Produzida.....	9
2.2.2 Fatores que Podem Influenciar no Volume de AP.....	10
2.2.3 Características e Composição da AP.....	11
2.2.4 Gestão da AP.....	12
2.3 CROMATOGRAFIA DE ÍONS (IC).....	14
2.4 VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS.....	15
2.4.1 Seletividade.....	16
2.4.2 Faixa de Trabalho e Faixa Linear.....	16
2.4.3 Calibração e Rastreabilidade.....	16
2.4.4 Tendência/Recuperação.....	17
2.4.5 Linearidade.....	18
2.4.6 Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ).....	18
2.4.7 Robustez.....	19
2.4.8 Precisão.....	19

2.5 ESTATÍSTICA MULTIVARIADA E ANÁLISE DISCRIMINANTE.....	20
2.6 ÁREA DE ESTUDO.....	21
2.6.1 Bacia Potiguar – Localização.....	21
2.6.2 Campo de Serra.....	22
3 ESTADO DA ARTE.....	25
4 METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	31
4.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA E QUANTIFICAÇÃO DOS ANALITOS.....	31
4.4.1 Determinação dos Íons por Cromatografia de Íons (IC).....	31
4.1.2 Validação da Análise Simultânea por IC.....	33
4.1.2.1 Faixa de Trabalho, faixa linear e linearidade.....	33
4.1.2.2 Seletividade.....	33
4.1.2.3 Tendência/Recuperação.....	33
4.1.2.4 Limite de detecção e limite de quantificação.....	34
4.1.2.5 Precisão.....	34
4.2 METODOLOGIA DE OBTENÇÃO DA FUNÇÃO DISCRIMINANTE.....	34
4.3 APLICAÇÃO DAS FUNÇÕES DISCRIMINANTE EM NOVAS AMOSTRAS.....	35
4.4 EXPERIMENTO COM COMBINAÇÕES DE MISTURAS.....	36
4.5 APLICAÇÃO DAS FERRAMENTAS GRÁFICAS EM AMOSTRAS REAIS.....	37
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	39
5.1 VALIDAÇÃO DA METODOLOGIA.....	39
5.1.1 Verificação da Faixa de Trabalho, Faixa linear e Linearidade.....	39
5.1.2 Seletividade.....	41
5.1.3 Verificação da Recuperação.....	41
5.1.4 Identificação dos Limites de Detecção e Quantificação.....	42

5.1.5 Precisão.....	43
5.2 OBTENÇÃO DA FUNÇÃO DISCRIMINANTE.....	43
5.3 RESULTADOS DAS AMOSTRAS DAS ZONAS INDIVIDUAIS.....	44
5.4 RESULTADOS DOS EXPERIMENTOS COM MISTURAS.....	46
5.4.1 Resultados da Combinação das Zonas 400/600.....	47
5.4.2 Resultados da Combinação das Zonas 400/450.....	51
5.5 RESULTADOS DOS TESTES EM AMOSTRAS REAIS.....	55
6. CONCLUSÕES.....	58
6.1 CONCLUSÕES OBTIDAS.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1	Fluxograma dos métodos de recuperação.....	8
Figura 2.2	Estimativa da produção de água em campos de petróleo do ano de 1990 à 2015.....	9
Figura 2.3	Mapa de localização e arcabouço tectônico da Bacia Potiguar.....	22
Figura 2.4	Localização do Campo de Serra.....	23
Figura 4.1	Cromatógrafos de Íons ICS-2000 e ICS-3000.....	32
Figura 5.1	Gráficos das Faixas de Trabalho.....	40
Figura 5.2	Resultados das injeções para o teste de seletividade.....	41
Figura 5.3	Gráfico da função discriminante.....	45
Figura 5.4	Gráfico da função discriminante sem o resultado do Formiato.....	46
Figura 5.5	Gráfico para as misturas do poço SER-02 combinado com o SER-03.....	48
Figura 5.6	Gráfico para as misturas do poço SER-14 combinado com o SER-03.....	49
Figura 5.7	Gráfico para as misturas do poço SER-28 combinado com o SER-03.....	49
Figura 5.8	Gráfico para as médias das misturas dos poços da zona 400/600.....	51
Figura 5.9	Gráfico para as misturas do poço SER-02 combinado com o SER-09.....	53
Figura 5.10	Gráfico para as misturas do poço SER-14 combinado com o SER-09.....	53
Figura 5.11	Gráfico para as misturas do poço SER-28 combinado com o SER-09.....	54
Figura 5.12	Gráfico para as médias das misturas dos poços da zona 400/450.....	55
Figura 5.13	Gráfico para os poços produtores em zonas combinadas (400/600).....	56
Figura 5.14	Gráfico para os poços produtores em zonas combinadas (400/450).....	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1	Condições cromatográficas utilizadas na determinação dos analitos por IC..	32
Tabela 4.2	Intervalos das faixas lineares.....	33
Tabela 4.3	Distribuição da quantidade de poços e de amostras por zona.....	35
Tabela 4.4	Combinações e proporções de misturas.....	36
Tabela 4.5	Distribuição da quantidade de poços e de amostras por zona combinadas....	37
Tabela 5.1	Concentrações para a curva analítica.....	39
Tabela 5.2	Resultados do teste de recuperação.....	42
Tabela 5.3	Resultados do Limites de Detecção e Quantificação.....	42
Tabela 5.4	Resultados do Teste de Precisão.....	43
Tabela 5.5	Resultados das análises químicas e dos cálculos da função.....	44
Tabela 5.6	Resultados de CV1 e CV2 obtidos a partir das combinações entre os poços produzindo na zona 400 e zona 600.....	47
Tabela 5.7	Média dos resultados de CV1 e CV2 para a mistura da zona 400/600.....	50
Tabela 5.8	Resultados de CV1 e CV2 obtidos a partir das combinações entre os poços produzindo na zona 400 e zona 450.....	52
Tabela 5.9	Média dos resultados de CV1 e CV2 para a mistura da zona 400/450.....	55

CAPÍTULO 1:

Introdução

1. Introdução

Durante a exploração e produção de petróleo e gás natural, tanto *onshore* quanto *offshore*, é co-produzido um efluente líquido, a água produzida, que representa a maior corrente de resíduo, em termos de volumes, na indústria petrolífera (TELLEZ et al., 1995; AHMADUN et al., 2009; WANG et al., 2012).

Além do grande volume que é gerado, a água produzida (AP) apresenta uma composição complexa e variada, representando assim um problema ambiental e de processamento para a indústria do petróleo. Devido à essa composição a água produzida é considerada um resíduo difícil de tratar (LI et al., 2005). Segundo Shpiner et al. (2009) a AP possui poluentes orgânicos, sólidos dissolvidos totais, sais de amônia, de boro, metais tóxicos, entre outros poluentes, e por isso esta, deve ser tratada antes do seu descarte ou reutilização.

O volume de água produzida tende a aumentar com a maturação do campo (COSULTCHI et al., 2012). Nos períodos iniciais de produção, geram pequenas quantidades, mas quando o campo se encontra no seu estágio final de produção chega a atingir valores de até 90% de BSW¹. Muitas vezes, quando o campo apresenta declínio na sua produção é comum a abertura de novos intervalos de zonas produtoras e/ou a aplicação de métodos de recuperação secundária como a injeção de água, no entanto, todas essas tentativas de melhorias na produção de petróleo resultam também numa maior produção de água.

A natureza, as propriedades químicas e o volume de água produzida têm um impacto direto sobre o fator de recuperação de petróleo, enfatizando a necessidade de compreender o comportamento desta água produzida juntamente com o petróleo. Para um bom controle da água produzida no campo de petróleo é importante identificar a sua origem, mas para isso, na maioria das vezes se requer testes caros e demorados e que geram incertezas (COSULTCHI et al., 2012).

A análise estatística tem uma gama de aplicações e na engenharia de petróleo essa ferramenta torna-se bastante útil para auxiliar na avaliação da origem da água produzida em campos que já apresentam declínio na sua produção de petróleo, e/ou campos denominados maduros. Dentre as técnicas de estatísticas multivariadas pode-se destacar para este tipo de estudo à técnica de análise discriminante. Para que seja possível a utilização desta ferramenta faz-se necessário caracterizar previamente a água produzida, a partir dos íons nela contidos e

¹ BSW (Basic Sediment and water) – Porcentagem de água e sedimento em relação ao volume total de fluido produzido.

nesta quantificação a cromatografia de íons vem como uma poderosa técnica de análise para caracterização dos íons contidos em solução aquosa, como é o caso das águas produzidas, com mais confiabilidade e robustez.

Porém, para a maior eficiência na quantificação dos analitos uma etapa importante é a validação da metodologia, e para isso o INMETRO por meio do DOQ-CGCRE-008 recomenda a verificação das figuras de mérito como linearidade, seletividade, precisão, limites de detecção e quantificação.

Isso posto, temos a possibilidade de identificar assinaturas padrões nas zonas produtoras de petróleo e assim gerar funções que poderão vir a substituir intervenções de altos custos, como é o caso da operação de Teste de Identificação de Fluido - TIF por métodos estatísticos de comparações. Podendo ainda ajudar na avaliação de qual zona está contribuindo mais no volume produzido de água em poços que produzam em duas ou mais zonas simultaneamente e na identificação da chegada da frente de água em campos que possuem técnicas de recuperação com a injeção de água.

A área nomeada para a realização deste estudo é o Campo de Serra, sendo este um campo marítimo (*offshore*), de águas rasas, localizado na região costeira de Macau/RN tendo suas zonas produtoras localizadas na formação Açu e pertencente à Bacia Potiguar. Os poços localizados nessa área são considerados de alto custo por serem direcionais e possuírem cerca de 2 km de distância horizontal. Nesse campo, a maioria dos poços produz em mais de uma zona simultaneamente e por ser considerado maduro e ter sua produção associada a métodos de recuperação secundária, apresenta um volume de água produzida relativamente alto.

1.1 - Objetivo Geral

Caracterizar a água produzida de zona-reservatório de um campo *offshore* pertencentes à Bacia Potiguar aplicando as concentrações obtidas anteriormente e estudar o comportamento das amostras frente a estas funções para que possam ser utilizadas no estudo e estimativa da contribuição de cada uma, para o volume gerado de água produzida em poços que produzam combinadamente em duas ou mais zonas.

1.2 - Objetivos Específicos

- ❖ Quantificar os constituintes químicos da água produzida de cada zona de produção dos campos em estudo, através de poços que produzam apenas em uma zona;
- ❖ Validar a técnica de Cromatografia de íons simultânea para quantificação de cátions, ânions e ácidos orgânicos presentes na água produzida;
- ❖ Testar a aplicabilidade das funções discriminantes obtida em um estudo anterior para o campo em estudo, através de novas amostras de zonas individuais.
- ❖ Realizar experimentos com combinações de misturas de AP de zonas produtoras, em proporções volumétricas pré-estabelecidas, para aplicar as funções discriminantes e verificar o seu comportamento, obtendo gráficos que auxiliem na avaliação das proporções de cada zona.
- ❖ Testar amostras reais, oriundas de poços que produzam simultaneamente em duas das zonas estudadas, com a ferramenta gráfica obtida a partir das misturas analisadas.

CAPÍTULO 2:

Aspectos Teóricos

2. Aspectos Teóricos

O presente capítulo aborda conceitos básicos sobre a exploração e produção de petróleo e sua ligação com seu principal efluente que é a água produzida, bem como apresenta dados globais e uma visão geral sobre os conceitos de validação de metodologia, estatística multivariada e a área de estudo.

2.1 – O Petróleo, sua Exploração e Produção

A procura global de energia cresce a cada ano (DAVIDSON et al., 2014) e com ela a necessidade de produção de petróleo e gás natural (ZHENG et al., 2016). A história do petróleo no Brasil começa em 1858, com a assinatura do Decreto nº 2.266 concedendo a José Barros Pimentel, o direito de extrair mineral betuminoso. O primeiro poço brasileiro com o objetivo de encontrar petróleo foi perfurado somente em 1897, no município de Bofete – SP (THOMAS, 2004).

Em 1937, o DNPM² deu-se início as perfurações na região de Lobato – BA. No terceiro poço que chegou aos 210 metros, foi encontrado petróleo no dia 21 de janeiro de 1939 (GAUTO, 2011). Até o final deste ano aproximadamente 80 poços tinham sido perfurados, mas o primeiro campo comercial, entretanto, foi descoberto somente em 1941, em Candeias – BA (THOMAS, 2004).

Atualmente, segundo o Anuário Estatístico 2015 da ANP³ a produção mundial de petróleo, teve um aumento de 2,4% em 2014 passando de 86,6 milhões de barris/dia para 88,7 milhões de barris/dia. O Brasil atualmente ocupa a 13ª posição, após o acréscimo de 11% no volume de óleo produzido, totalizando 2,3 milhões de barris/dia o que representa 2,6% da produção mundial. A produção Nacional se deu através de 9.104 poços, sendo 8.263 localizados em terra e 841 em mar.

O petróleo é encontrado nos poros das rochas, denominadas rochas reservatório. As características principais deste tipo de rocha são a porosidade e a permeabilidade. Para que os fluidos contidos nas rochas possam ser produzidos devem dispor de certa quantidade de energia. Segundo Rosa et al. (2006) essa energia, que recebe o nome de energia natural ou

² DNPM - Departamento Nacional da Produção Mineral

³ ANP – Agência Nacional do Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis.

primária, é o resultado de todas as situações e circunstâncias geológicas pelas quais a jazida passou até se formar completamente. Além da energia primária, também é necessário que outro material preencha o espaço poroso anteriormente ocupado pelos fluidos produzidos.

A produção pode dar-se devido à descompressão (expansão dos fluidos) e/ou o deslocamento de um fluido por outro, como por exemplo, a invasão da zona de óleo por um aquífero. Ao conjunto desses fatores dá-se o nome de Mecanismo de Produção de Reservatório (ROSA et al., 2006).

Os reservatórios podem apresentar cinco tipos naturais de mecanismos de produção, que são:

- ❖ Gás em solução;
- ❖ Capa de gás;
- ❖ Influxo de água;
- ❖ Segregação gravitacional e;
- ❖ Mecanismos combinados.

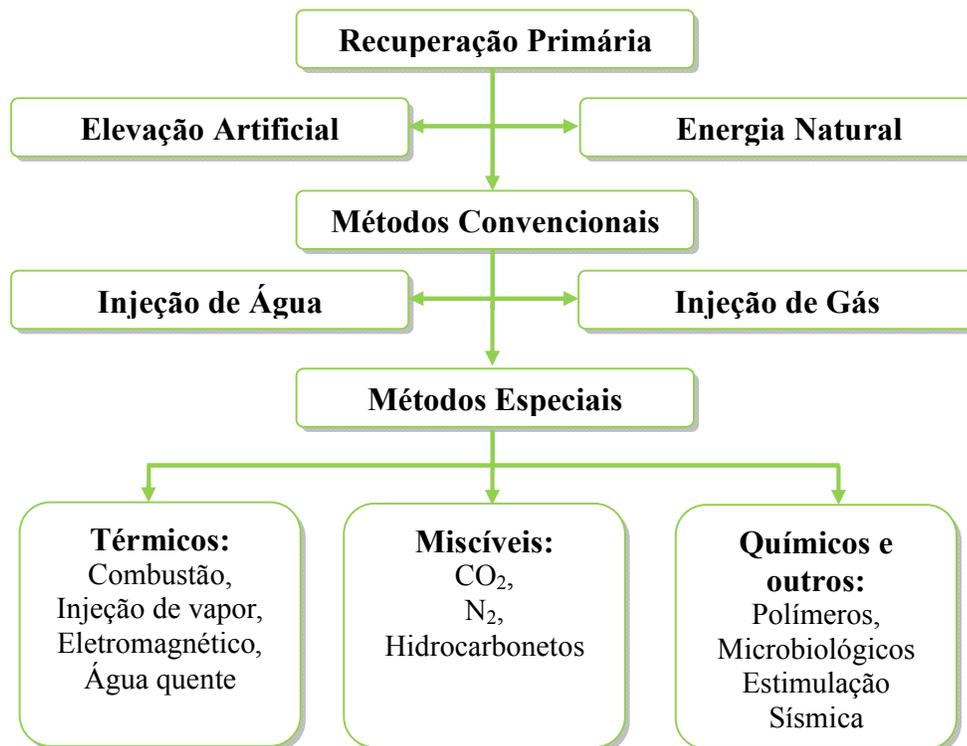
À medida que a energia natural vai diminuindo, mas o reservatório ainda possui grandes quantidades de óleo, nesse caso é necessária a aplicação de processos que visam aumentar a recuperação deste óleo (COSULTCHI et al., 2012).

Os métodos de recuperação foram desenvolvidos para se obter uma produção maior do que aquela que se obteria, caso apenas a energia natural do reservatório fosse utilizada. Baseadas na ideia de que as baixas recuperações eram resultantes de baixas pressões nos reservatórios, as primeiras experiências buscavam fornecer pressão por meio de injeção de um fluido. Como nem sempre o aspecto mais crítico do fluxo dos fluidos nos meios porosos é a baixa pressão, a simples injeção de fluido para deslocar outros fluidos pode não resultar em sucesso. Com isso surgiram os diversos processos de recuperação (THOMAS, 2004).

Para Cosultchi et al. (2012) um dos mecanismos de produção de óleo mais eficaz é o influxo de água, que é caracterizado pelo contato direto do reservatório com um aquífero que pode ocorrer de forma lateral ou subjacente.

Os métodos de recuperação podem ser divididos em métodos convencionais e especiais como podemos observar no fluxograma da Figura 2.1.

Figura 2.1: Fluxograma dos métodos de recuperação



Fonte: Adaptado de ROSA et al., 2006.

Independente do mecanismo de produção e dos métodos de recuperação é comum a presença de água nos reservatórios, e à medida que os hidrocarbonetos são produzidos a água é carregada juntamente com o óleo, chegando à superfície. O volume produzido de água aumenta ao longo da vida produtiva do poço e alguns métodos de recuperação como injeção de água ou vapor, contribuem para o aumento desse volume (ROSA et al., 2006).

2.2 – A Água Produzida (AP)

A água de produção, também conhecida como “água produzida” é um subproduto indesejável gerado durante as etapas de exploração e produção do petróleo e gás natural. Esse efluente representa a maior corrente de resíduo gerado na indústria petrolífera (TELLEZ et al., 1995; LI et al., 2005; ZHENG et al., 2016).

Segundo Figueredo (2010) a “Água Produzida” é considerada uma mistura e é formada por:

- ❖ Água existente no reservatório de óleo desde a sua formação, a que chamamos “**Água Conata**” ou “**Água de Formação**” podendo conter alta salinidade e presença de metais tóxicos em percentuais variados;
- ❖ Água que pode estar sendo utilizada em processos de recuperação secundária denominada de “**Água de Injeção**”. Essa água pode ter variada composição; pode-se utilizar a água doce captada em rios ou em poços executados para este fim, a água do mar ou a própria “**Água Produzida**” e;
- ❖ As “**Águas de recarga meteórica**” que se infiltram no reservatório com o passar do tempo.

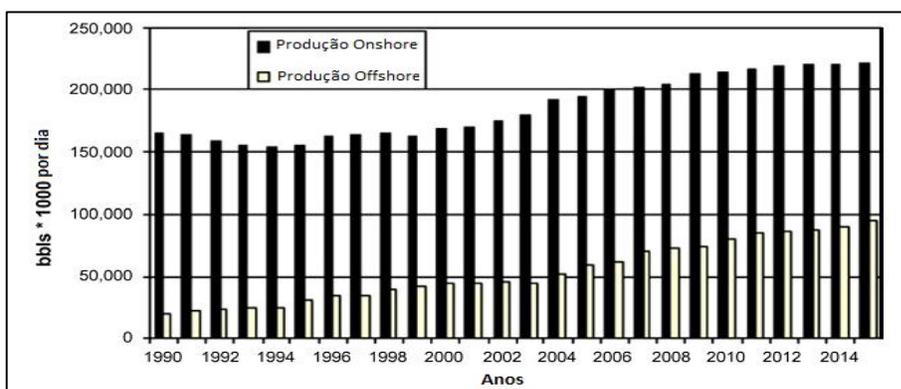
2.2.1 – Dados da Produção Global de Água Produzida

Em 2009, Ahmadun et al. realizaram um estudo e estimaram a produção global diária de AP em 250 milhões de barris por dia, em comparação a produção de petróleo com cerca de 80 milhões de barris por dia, o que resultou numa razão água-óleo de 3:1. O volume produzido de água aumentou desde a década passada e continua crescente, muitas vezes impulsionada pela maturação dos campos, mas com melhores métodos de gestão deste efluente e a introdução de novos campos pode diminuir um pouco essa produção de água.

O volume, bem como as características da água produzida depende de muitos parâmetros, incluindo idade do campo, localização geográfica, tipo do reservatório e tecnologia de produção (ZHENG et al., 2016).

Na Figura 2.2 é possível observar a estimativa da produção de água produzida em campos de petróleo *onshore* e *offshore* a partir de 1990 com projeção até 2015.

Figura 2.2: Estimativa da produção de água em campos de petróleo do ano de 1990 á 2015.



Fonte: Adaptado de Ahmadun et al, 2009.

Segundo IOGP (*International Association of Oil & Gas Producers*) em 2014 as empresas participantes relataram que cerca de 917 milhões de toneladas de água produzida foram descartada, sendo que 92 % foram decorrentes de produção *offshore* e 8 % de produção *onshore*. Para cada tonelada de hidrocarbonetos produzidos em 2014, uma média de 0,6 toneladas de água foram produzidas, mas 1,2 toneladas foram reinjetada.

Em seu estudo, Gomes (2014) relatou que conforme Base de Dados da ANP, no Brasil só em operações *offshore* no ano de 2013 registraram a geração de cerca de 95 milhões de metros cúbicos de água produzida, para uma produção de 107 milhões de metros cúbicos de petróleo, resultando em uma razão água-óleo de 0,89:1. A bacia Potiguar está entre as bacias que possuem os maiores quantitativos de geração de água produzida apresentando uma razão água-óleo de 2,64:1. A razão água-óleo para o campo de Serra em 2013 foi de 3,46:1.

2.2.2 – Fatores que Podem Influenciar no Volume de AP

Reynolds e Kiker (2003) apud Ahmadun et al. (2009), avaliaram diferentes fatores que afetam a quantidade de água produzida gerada durante a vida de um poço. Oito fatores são citados pelos autores.

- ❖ Método de perfuração do poço: Um poço horizontal pode produzir a um ritmo mais elevado do que um poço vertical;
- ❖ Localização do poço em reservatórios homogêneos e heterogêneos: Para reservatórios homogêneos, o uso de poços horizontais reduz a produção de água.
- ❖ Diferentes tipos de completação: O método de perfuração a poço aberto evita a perfuração em zonas de água. Por outro lado, o método de perfuração completada oferece maior controle, uma vez que o intervalo pode ser perfurado e testado.
- ❖ Zona única e combinada: A maioria dos poços é inicialmente completada em uma zona. Com o declínio da taxa de produção de óleo devido ao amadurecimento do poço, outra zona pode ser aberta para manter a taxa de produção de petróleo, como resultados a produção de água também aumenta.
- ❖ Tipo de tecnologia de separação de água: Métodos diferentes são usados para reduzir os custos de elevação e/ou tratamento de água para poços que produzem grandes quantidades de água salina. Por exemplo, a utilização de polímeros para gelificação de zonas e diminuição da permeabilidade relativa à água.
- ❖ Injeção de água para melhorar a recuperação do petróleo: O objetivo da injeção de água é aumentar a taxa de produção do óleo. Por causa da injeção, uma porcentagem cada

vez maior de água é produzida. Neste caso é necessário que a composição e características químicas sejam adequadas.

❖ Baixa integridade mecânica: Problemas mecânicos como corrosão ou desgaste, pressão excessiva pode permitir que fluidos indesejados no reservatório entrem no poço.

❖ Comunicação subterrânea: Problemas de comunicação subterrânea acontecem perto do poço ou reservatórios, ambos os problemas podem gerar aumento da água produzida. Entre os problemas do reservatório estão a formação de cones de água, canalização através de zonas de alta permeabilidade, fraturamento de zonas produtoras.

2.2.3 – Característica e Composição da AP

Uma das principais características da água produzida é geralmente possuir uma alta salinidade, mas a água produzida trata-se de uma mistura complexa de compostos químicos orgânicos e inorgânicos (SHPINER et al., 2009; BAYATI et al., 2011; ZHENG et al., 2016). Alguns fatores como a localização geológica da área, a sua formação geológica, tempo de vida de seus reservatórios, e do tipo de hidrocarbonetos que estão sendo produzidos afetam as propriedades físicas e químicas da água produzida (AHMADUN et al., 2009; COSULTCHI et al., 2012).

Durante a produção dos hidrocarbonetos, a AP pode se apresentar de duas formas, livre ou emulsionada. Na forma livre ela se apresenta como uma mistura instável e heterogênea e pode ser separada por decantação. Já na fase emulsionada a separação é mais difícil, pois forma uma mistura de gotículas de pequenos diâmetros (podem variar entre 0,5 e 100 µm) dispersa no óleo.

Dentre os principais compostos encontrados na água produzida estão gases dissolvidos, partículas de óleo em suspensão e dissolvido, produtos químicos adicionados nos diversos processos de produção, sólidos livres e dispersos, minerais dissolvidos da formação, sólidos decorrentes da produção, como produtos de incrustação e corrosão, metais tóxicos e por vezes alguma radioatividade. A composição química da água produzida depende muitas vezes das características do campo gerador, devido ao contato água/formação. As variações na composição dessas águas podem fornecer informações úteis para a compreensão dos processos de migração do petróleo e caracterização do reservatório (SENA, 2011).

Os gases mais comuns encontrados na AP são o gás natural (metano, etano, propano e butano), CO₂ e H₂S (MOTTA et al., 2013). Entre os compostos orgânicos podemos encontrar os BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos), hidrocarbonetos policíclicos aromáticos

(HPAs), ácidos graxos entre outros. Os sais inorgânicos dissolvidos na água produzida incluem uma ampla variedade de cátions dentre eles o Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} , Fe^{2+} , ânions como Cl^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , HCO_3^- e materiais radioativos como íons de rádio ($^{226}\text{Ra}^{2+}$ e $^{228}\text{Ra}^{2+}$) (FIGUEREDO, 2013).

O conhecimento das variações nas concentrações da água pode ser útil para identificar a zona de produção de água de um determinado poço, reconhecer mistura de águas de formação e determinar a contribuição de diferentes zonas no poço para o total da água produzida. Somando-se a isso, tais informações contribuem para ajudar na avaliação do potencial de incrustação e/ou de corrosão dos poços e nas decisões para sua remediação, como a necessidade de injeção de inibidores de corrosão, inibidores de incrustação, microbiocidas entre outros (SENA, 2011).

2.2.4 – Gestão da AP

A gestão da água produzida é uma etapa onerosa para a indústria, pois não gera receita e muitas vezes o custo é elevado. Segundo Ahmadun et al. (2009), atualmente para gerir a AP, uma hierarquia de prevenção da poluição de três níveis é seguido:

- 1) Emprego de tecnologia para minimizar a produção de AP;
- 2) Reutilização e reciclagem;
- 3) Se nenhum desses níveis for praticável, a eliminação é a última opção.

A alternativa a ser adotada para o tratamento e destino da AP depende de vários fatores, tais como: localização da base de produção, legislação, viabilidade técnica, custo e disponibilidade de infra-estrutura e de equipamentos (MOTTA et al., 2013).

As principais opções de reutilização e/ou reciclagem das águas produzidas são o descarte no solo, no mar, em rios ou no subsolo, irrigação, injeção e reutilização na geração de vapor. Mas para todas estas opções é necessário um tratamento prévio a fim de se evitar danos ambientais e operacionais (LI et al., 2005; SHPINER et al., 2009).

No Brasil vem crescendo a reutilização da AP na recuperação secundária de petróleo, como por exemplo, na Bacia Potiguar e do Ceará existem vários campos com injeção de água, injeção de vapor gerado a partir da água produzida e uma planta piloto de reutilização da AP para irrigação (FILHO et al., 2008). Com o aumento da reutilização, conseqüentemente, há uma redução do volume descartado nos corpos hídricos, mas vale ressaltar que o volume de água produzida descartado é ainda muito grande levando em conta que as Bacias

anteriormente citadas possuem diversos campos que já apresentam declínio de produção e são considerados maduros.

Os objetivos gerais do tratamento da água produzida são:

- ❖ Remoção de óleos e graxas dispersos;
- ❖ Remoção de compostos orgânicos solúveis;
- ❖ Desinfecção;
- ❖ Remoção de partículas suspensas e areia;
- ❖ Remoção de gases dissolvidos com dióxido de carbono (CO₂) e sulfeto de hidrogênio (H₂S);
- ❖ Dessalinização: remoção de sais solúveis
- ❖ Amolecimento: remoção do excesso de dureza da água (AHMADUN et al., 2009).

No Brasil o nível de qualidade exigido para o descarte da água produzida nos sistemas de produção de petróleo é estabelecido pelo Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA), através da RESOLUÇÃO N° 393, de 9 de agosto de 2007, que estabelece a concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L e é complementada pela RESOLUÇÃO N° 430, de 13 de maio de 2011, que estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes.

Com o amadurecimento dos campos e decaimento da produção, além da aplicação de métodos de recuperação, é comum a abertura de mais zonas produtoras nos poços, na tentativa de extrair o maior volume de óleo possível da formação. Com tudo, há também um aumento no volume de água produzida.

Zheng et al. (2016), alerta para o fato de que reduzindo a quantidade de água produzida, não só permite que mais óleo seja produzindo, mas também diminui o custo de elevação tendo em vista que o fluido mais pesado, no caso a água, não será levado a superfície. Além disso, os autores citam que custos com manutenção de equipamentos e utilização de produtos químicos para o tratamento dessa água são reduzidos, bem como os volumes que são descartados nos oceanos.

Várias técnicas podem ser utilizadas, a fim de se bloquear mecanicamente a entrada de água no poço, como por exemplo, assentamento de *packer*⁴, tampões de cimento, entre outros (ZHENG et al., 2016).

⁴ Packer – São obturadores mecânicos que promovem vedação entre o revestimento e a coluna de produção

Mas em poços que produzem em varias zonas ao mesmo tempo, como escolher qual zona deverá ser fechada? Nessa configuração é difícil verificar qual zona está sendo responsável pela maior parte do volume de água que é produzido.

Operações dessa finalidade são chamadas de teste de identificação de fluidos (TIF), que são procedimento que oneram tempo e possui um custo extremamente elevado, necessitando de intervenção de poços, locação de sonda e equipamentos entre outros gastos (FIGUEREDO et al., 2014).

Assim para uma boa gestão da AP é necessário se conhecer suas características, bem como a sua origem, a qual pode ser determinada através da sua composição, tendo em vista que esta varia de uma zona para outra. Essa variação ocorre devido ao fato da composição da AP ser diretamente ligada à formação geológica a que a mesma está em contato.

Uma forma de se caracterizar água produzida pode ser realizada através da identificação e quantificação dos íons presentes nesta. Para isso é importante à aplicação de técnicas de caracterização que sejam confiáveis, rápidas e principalmente de baixo custo.

A cromatografia de íons, em conjunto com a análise estatística multivariada, se apresenta como uma alternativa de baixo custo que vem auxiliar na gestão da água produzida. Pode-se contar ainda com a metodologia de validação para garantir a confiabilidade da técnica.

2.3 – Cromatografia de Íons (IC)

Segundo Monteiro et al. (2011), desde 1975 a cromatografia de íons vem sendo uma técnica analítica reconhecida para a análise de água e assim tornando-se uma opção mais simplificada em laboratórios para análise de ânions e muitas vezes de cátions também.

A cromatografia de íons é uma das variações da cromatografia líquida e utiliza resinas de troca iônica para separar íons atômicos ou moleculares com base na sua interação com esta fase (HOEHME et al., 2016).

Durante a realização da análise a amostra é conduzida por uma coluna preenchida com resina de troca iônica (fase estacionária), essa condução é auxiliada por uma fase móvel (eluente). A separação dos íons se dá por troca iônica com grupos funcionais da resina. Nas resinas de troca catiônica os sítios são grupos R-SO₃H que trocam H⁺ com os cátions da amostra e nas resinas de troca aniônica, íons OH⁻ do grupo funcional R-[N(CH₃)₃]⁺OH⁻ são trocados por ânions da solução.

López-Ruiz (2000), em seu artigo apresenta uma revisão dos avanços da cromatografia de íons na determinação de íons inorgânicos, e dentre as aplicações da técnica cita a utilização

em pesquisas ambientais, análises em amostras clínicas, determinação de íons em bebidas e alimentos. Já Hoehme et al. (2016), citam a utilização em análise de íons inorgânicos em diversas matrizes como águas residuais e caldos de fermentação, mostrando assim a versatilidade da técnica no estudo de íons em diferentes matrizes.

A IC é uma técnica versátil e de grande aplicação, dentre as suas vantagens estão: a necessidade de uma pequena alíquota de amostras, a não necessidade de preparos, a não ser a filtração das amostras, a baixa geração de resíduo, a possibilidade de analisar baixas e altas concentrações em uma mesma injeção de amostra, entre outras.

2.4 - Validação de Métodos Analíticos

Para a obtenção de dados de qualidade é necessário que os métodos analíticos utilizados sejam confiáveis. Uma forma de garantir essa confiança é estabelecer os limites através da validação do método.

As normas internacionais, nacionais e sistemas de qualidades (ISO, USP, FDA, AOAC, NATA, ASTM, INMETRO, DOQ-CGCRE-008, ABNT, NBR ISSO/IEC 17025) requerem a validação de métodos analíticos e a documentação do trabalho de validação, para a obtenção de resultados confiáveis e adequados ao uso pretendido. Portanto, existem fortes razões legais, técnicas e comerciais, que justificam a validação de métodos analíticos (HILÁRIO, 2015).

A validação de um método estabelece, através de estudos sistemáticos de laboratório, que o método é adequado à finalidade, isto é, suas características de desempenho são capazes de produzir resultados correspondentes às necessidades do problema analítico. As principais características de desempenho incluem:

- ❖ Seletividade;
- ❖ Faixa de medição;
- ❖ Calibração e rastreabilidade;
- ❖ Tendência/Recuperação;
- ❖ Linearidade;
- ❖ Limite de detecção e Limite de quantificação;
- ❖ Robustez;
- ❖ Precisão.

As características acima são inter-relacionadas, muitas delas contribuindo para a incerteza total de medição, e os dados gerados podem ser usados para avaliar a incerteza de medição durante a validação (ANVISA, 2005).

2.4.1 – Seletividade

Um método pode ser considerado seletivo quando tem a capacidade de quantificar com exatidão um analito presente em uma amostra complexa independente da matriz e de suas impurezas.

Segundo a ANVISA (2005) a aplicabilidade do método deve ser estudada usando-se várias amostras, variando desde padrões de medida pura até misturas com matrizes complexas e em cada caso a recuperação do(s) analito(s) de interesse deve ser determinada e as influências de interferência suspeitas devidamente mencionadas.

É importante assegurar a seletividade do método, caso contrário a linearidade, a tendência e a precisão poderão estar comprometidas.

2.4.2 – Faixa de Trabalho e Faixa Linear

Para um método de quantificação é importante estabelecer uma faixa de concentração do(s) analito(s) a qual o método pode ser aplicado. O limite de quantificação é o fator limitante inferior da faixa e o limite superior depende do equipamento de medição, ou seja, do seu sistema de resposta.

O DOQ-CGCRE-008 (2011) descreve que todo experimento de determinação de faixa de trabalho é iniciado pela escolha de uma faixa preliminar. A faixa de trabalho deve cobrir a faixa de aplicação para a qual o ensaio será usado e a concentração mais esperada da amostra deve, sempre que possível, se situar no centro da faixa de trabalho.

Pode existir dentro da faixa de trabalho uma faixa linear em que a resposta do sinal terá uma relação linear com o analito. A existência e extensão dessa faixa podem ser estabelecidas durante a avaliação da faixa de trabalho.

2.4.3 – Calibração e Rastreabilidade

Calibração é um conjunto de operações que estabelece, sob condições especificadas, a relação entre valores de quantidades indicados por um instrumento de medição ou sistema de medição, e os valores correspondentes estabelecido por padrões. A maneira usual para realizar a calibração é submeter porções conhecidas da quantidade, por exemplo, usando-se um padrão de medida ou material de referência, ao processo de medição e monitorar a resposta assim obtida (ANVISA, 2005).

Um item importante para assegurar que medições feitas em diferentes ocasiões ou em laboratórios distintos, sejam confiáveis é a rastreabilidade. Para isso é necessário que todos os dados do estudo de validação sejam registrados e documentados, desde o planejamento até a obtenção dos resultados. A utilização de padrões ou referências rastreáveis também é importante para estabelecer o nível declarado de incerteza.

2.4.4 – Tendência/Recuperação

Os processos normalmente utilizados para avaliar a tendência de um método são, entre outros: uso de materiais de referência certificados (MRC), participação em comparações interlaboratoriais e realização de ensaios de recuperação.

A tendência, quando aplicada a uma série de resultados de ensaio, implica numa combinação de componentes de erros aleatórios e sistemáticos.

A determinação da tendência com relação aos valores de referência apropriados é importante no estabelecimento da rastreabilidade aos padrões reconhecidos. A tendência pode ser expressa como recuperação analítica, segundo a Equação 2.1, definida como (DOQ-CGCRE-8, 2011):

$$(2.1) \quad R (\%) = \frac{\text{Valor Observado}}{\text{Valor esperado}} * 100\%$$

Esta tendência deve ser corrigida ou demonstrada ser desprezível, mas em ambos os casos, a incerteza associada à determinação da tendência permanece como um componente essencial da incerteza global.

A recuperação do analito pode ser estimada pela análise de amostras adicionadas com quantidades conhecidas deste (*spike*). As amostras podem ser adicionadas com o analito em pelo menos três diferentes concentrações.

A limitação deste procedimento é a de que o analito adicionado não está necessariamente na mesma forma que o presente na amostra. A presença de analitos adicionados em uma forma mais facilmente detectável pode ocasionar avaliações excessivamente otimistas da recuperação (DOQ-CGCRE-8, 2011).

2.4.5 – Linearidade

Silva e Alves, (2006) descrevem a linearidade como sendo a capacidade de uma metodologia analítica demonstra que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado.

A linearidade é obtida por padronização interna ou externa e formulada como expressão matemática usada para o cálculo de concentração do analito a ser determinado na amostra real (DOQ-CGCRE-8, 2011). A relação das duas variáveis é dada pela equação da reta (Equação 2.2).

$$(2.2) \quad y = a + bx$$

Em que,

y = resposta media (absorbância, altura ou área do pico, etc.);

x = concentração;

a = interseção com o eixo y, quando x = 0;

b = inclinação da reta (sensibilidade)

Segundo o DOQ-CGCRE-8 (2011), quanto maior a inclinação (b), mais sensível o método é considerado. Em geral, serão necessários vários níveis de concentração, no mínimo cinco, para construir a curva analítica. O número de replicatas em cada nível de concentração deve ser o mais próximo possível daquele empregado na rotina do laboratório.

Para indicar o quanto o modelo é linear é comumente empregado o coeficiente de correlação (r). Segundo alguns autores o valor aceitável para o r é de no mínimo 0,90 e quanto mais perto o valor chegar de 1, mais linear é o método.

2.4.6 – Limite de Detecção (LD) e Limite de Quantificação (LQ)

Limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas. E no caso de métodos instrumentais como, por exemplo, a cromatografia de íons, a estimativa do limite de detecção pode ser feita com base na relação de 3 vezes o ruído da linha de base.

O limite de quantificação é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas.

Em que o limite de quantificação é estabelecido por meio da análise de soluções contendo concentrações decrescentes do analito até o menor nível determinável com precisão e exatidão aceitáveis (SILVA e ALVES, 2006).

2.4.7 – Robustez

A robustez de um método de ensaio mede a sensibilidade que este apresenta frente a pequenas variações. Um método diz-se robusto se revelar praticamente insensível a pequenas variações que possam ocorrer quando esse está sendo executado.

Para determinar a robustez de um método de ensaio, pode-se recorrer ao teste de Youden. Trata-se de um teste que permite não só avaliar a robustez do método, como também ordenar a influência de cada uma das variações nos resultados finais, indicando qual o tipo de influência de cada uma dessas variações (HILÁRIO, 2015).

2.4.8 – Precisão

A precisão de um método é a declaração da proximidade da concordância entre resultados de ensaio mutuamente independente e é normalmente expressa em termos de desvio-padrão relativo e coeficiente de variação. Ela é geralmente dependente da concentração do analito, e esta dependência deve ser determinada e documentada. A precisão pode ser expressa de diferentes maneiras, dependendo das condições que for calculada (ANVISA, 2005).

O desvio padrão relativo (DPR), também conhecido como coeficiente de variação (CV), pode ser determinado a partir da Equação 2.3 e é expresso em porcentagem (%).

$$(2.3) \quad CV = DPR = \frac{\text{Desvio Padrão}}{\text{Média da concentração determinada}} * 100\%$$

As formas mais comuns de expressar a precisão são: por meio da repetitividade, da reprodutibilidade e da precisão intermediária.

Repetitividade é um tipo de precisão relacionada a medições feitas sob condições que podem ser repetidas, isto é: mesmo método; mesmo material; mesmo operador; mesmo laboratório; curto período de tempo entre as medições.

Reprodutibilidade é um conceito de precisão relacionada a medições feitas sob condições que podem ser reproduzidas, isto é: mesmo método, operadores diferentes; laboratórios

diferentes; equipamentos diferentes; longo período de tempo entre as medições. Precisão é um componente da incerteza de medição (ANVISA, 2005).

A precisão intermediária, de acordo com a ISO 5725-3, refere-se à precisão avaliada sobre a mesma amostra, amostras idênticas ou padrões, utilizando o mesmo método, no mesmo laboratório, mas definindo exatamente quais as condições a variar (uma ou mais), tais como: diferentes analistas, diferentes equipamentos e diferentes tempos.

Esta medida de precisão representa a variabilidade dos resultados em um laboratório. Na maioria dos casos, o valor de precisão intermediária é função do nível de concentração do ensaio e o seu cálculo é efetuado, preferencialmente, a partir dos resultados obtidos, após eliminação dos resultados discrepantes. A visualização gráfica dos valores também pode ser útil para identificá-los (DOQ-CGCRE-8, 2011).

2.5 – Estatística Multivariada e Análise Discriminante

A Análise Multivariada se refere a todas as técnicas estatísticas que simultaneamente analisam múltiplas medidas e pode ajudar a verificar relações existentes, dentro dos grupos de dados e entre os grupos de dados de uma pesquisa. De forma geral, pode-se definir a Análise Multivariada como sendo um conjunto de técnicas estatísticas que possibilitam analisar, ao mesmo tempo, varias dimensões (multidimensional) de cada uma das variáveis em estudo (VIRGILLITO, 2006; HAIR et al., 2009).

As técnicas de Análises Multivariadas vêm se difundindo auxiliando na tomada de decisões em vários ramos, tanto na área acadêmica, como em indústrias e em empresas em geral. Essa difusão é possibilitada também pelas evoluções tecnológicas e desenvolvimentos de novos *Softwares* que facilitam a utilização dessas técnicas estatísticas.

Segundo Virgillito (2006) as técnicas de Análise Multivariadas podem ser divididas em:

- ❖ Técnicas preparatórias ou exploratórias: São técnicas que se destinam a explorar a natureza dos dados em análise para testar os pressupostos ou pré-requisitos para a aplicação dos métodos escolhidos posteriormente pelo observador. Dentre essas técnicas podemos citar o Teste de Normalidade, Análise da Variância, Análise de Fatores e Análise de Confiabilidade.
- ❖ Técnicas de Dependência: São técnicas que se utilizam das variáveis estruturadas de maneira que diversas variáveis chamadas independentes predizem ou explicam uma ou mais variáveis dependentes. A Análise de Regressão Múltipla, Análise de

Discriminante Multivariada, Regressão Logística, Análise Conjuntural e Correlações Canônicas são técnicas classificadas como Técnicas de dependência.

❖ Técnicas de Interdependência: São técnicas que analisam a estrutura das variáveis em estudo, não formulando nenhum tipo de inferência a respeito da contribuição individual das variáveis para o modelo matemático a ser construído pelo analista. Dentro dessas técnicas estão a Análise de Grupos, Análise de Escala Multidimensional, Modelagem Estrutural de Equações e Análise de Séries Temporais.

Dentre as técnicas de análise multivariada, quando há a necessidade de identificar a qual dos grupos pré-definidos pertence certo indivíduo ou certa observação, pode-se utilizar a Análise Discriminante Múltipla que é considerada uma técnica de dependência.

A análise discriminante é bastante utilizada para determinar as variáveis que discriminam entre dois ou mais grupos que ocorrem naturalmente (WUNDERLIN et al., 2001; SINGH et al., 2004).

Hair et al. (2009) definem a análise discriminante como sendo a combinação linear de duas ou mais variáveis independentes que melhor discriminarão entre os objetos nos grupos definidos a priori.

De acordo com Johnson e Wichern (2007) um bom procedimento de classificação por análise discriminante resulta em poucos erros de classificação, ou seja, as chances ou probabilidades de má classificação devem ser pequenas.

2.6 – Área de Estudo

Segundo Parente et al. (2005) o Brasil possui a maior área sedimentar da América do Sul, cerca de 6.420.000 km² de bacias sedimentares, dos quais 4.880.000 km² são em terra (*onshore*) e 1.550.000 km² em plataforma continental (*offshore*). A área escolhida para estudo foi o Campo de Serra, sendo este um campo maduro *offshore* localizado na Bacia Potiguar e operado pela Unidade de Operações de Exploração e Produção do Rio Grande do Norte e Ceará (UO-RNCE).

2.6.1 – Bacia Potiguar - Localização

A Bacia Potiguar está localizada na extremidade nordeste do Brasil, mais precisamente na margem costeira norte do estado do Rio Grande do Norte e nordeste do Ceará. Apresenta área total de 119.300 km², sendo 33.200 km² (27,8 %) emersos e 86.095 km² (72,2%) submersos.

O Alto de Fortaleza define seu limite oeste com a Bacia do Ceará, enquanto que o Alto de Touros define seu limite leste com a Bacia de Pernambuco-Paraíba (ANP), como é mostrada na Figura 2.3.

Figura 2.3: Mapa de localização e arcabouço tectônico da Bacia Potiguar.



Fonte: Soares et al., 2003.

Na Bacia Sedimentar Potiguar, as formações Pendência, Alagamar e Açú constituem as principais unidades produtoras de petróleo, destacando esta última como a mais importante, pois concentra as maiores acumulações de óleo, mesmo em se tratando de um óleo pesado e com alta viscosidade (GUSHIKEN e SIQUEIRA, 2008).

2.6.2 – Campo de Serra

O campo de Serra está localizado na plataforma continental da Bacia Potiguar, próximo da linha de costa e em lâmina d'água de 0-3 metros de profundidade no município de Guararé-RN. Esse campo foi descoberto em agosto de 1996 com a perfuração do poço 4-RNS-105 e delimitado pelos poços 3-RNS-141-D e 3-RNS-142D concluídos em dezembro/97 e fevereiro/98. A delimitação e o desenvolvimento, foi iniciado em junho de 1998, estão sendo feitos por meio de poços direcionais perfurados a partir de bases situadas em terra próxima à linha de praia (ANP, 2004).

CAPÍTULO 3:

Estado da Arte

3. Estado da Arte

Esse capítulo faz uma revisão bibliográfica de trabalhos que abordam tanto a água produzida quanto ferramentas estatísticas e que ajudaram de alguma forma na construção desta tese.

Singh et al. (2004) avaliaram as variações temporais e espaciais da qualidade da água do rio Gomti na Índia, utilizando técnicas de estatística multivariada. Em seu estudo de caso os autores realizaram um monitoramento da qualidade da água em oito locais diferentes durante um período de cinco anos (1994-1998) analisando 24 parâmetros. Essa matriz de dados complexos (17790 observações) foi tratada com diferentes técnicas de análise multivariadas como análise de cluster, análise fatorial/análise de componentes principais (AF / ACP) e análise discriminante (DA). A análise de agrupamento (CA) apresentou bons resultados rendendo três grupos distintos entre os locais de amostragem, refletindo os diferentes parâmetros do sistema fluvial de qualidade da água. Na avaliação da razão entre AF/ACP identificou-se seis fatores, que são responsáveis pela estrutura de dados explicando 71% da variância total do conjunto de dados e permitiu agrupar os parâmetros selecionados de acordo com características comuns, bem como para avaliar a incidência de cada grupo na variação geral na qualidade da água. A DA permitiu redução de dimensionalidade do grande conjunto de dados, delineando alguns parâmetros como indicadores responsáveis por grandes variações na qualidade da água. Este estudo mostrou a necessidade de utilizar técnicas de estatística multivariada para avaliação e interpretação de grandes conjuntos de dados complexos.

Tang e White (2008) examinaram três métodos estatísticos multivariados (Regressão logística multinomial, análise discriminante e beta-Bayesiana) utilizando dados de face logarítmica de um reservatório arenítico Africano Ocidental comparando o desempenho de previsão dos métodos estatísticos. Foi observado que para certo conjunto de dados, não existem diferenças significativas (com 90% de confiança), em precisão de previsão entre os três métodos e logs adicionais, melhorar a precisão da previsão de 30% para acima de 80%. Precisão final de previsão foi de 82% a 90% para os três algoritmos. Os autores sugerem que os métodos estatísticos multivariados são uma ferramenta poderosa para extrair e modelar as propriedades petrofísicas que caracterizam o reservatório.

Ahmadum et al. (2009) realizaram uma revisão e avaliação de tecnologias de tratamento de água produzida proveniente de poços produtores de petróleo e gás, apresentando a origem da água produzida, a produção global *onshore* e *offshore*, fatores que afetam o volume

produzido, a característica da água produzida e o destino e impactos do descarte da água produzida. Os autores também abordaram o tema de gestão da água produzida apresentando tratamentos químicos, físicos, biológicos e tratamento por membranas, avaliando e analisando o desempenho das tecnologias de tratamento bem como a evolução dessas técnicas e da reciclagem e reuso da água produzida. Foi visto no estudo que se falando de tratamento de água produzida nenhuma tecnologia pode atender adequadamente as características do efluente, assim, dois ou mais sistemas de tratamento devem ser utilizados em operação em série. A escolha da melhor tecnologia é baseada na química da água produzida, na relação custo-benefício, disponibilidade de espaço, planos de reutilização e de descarga, na operação durável e subprodutos. Embora a água produzida em seu estado bruto seja tóxica, foi observado que usando tecnologias apropriadas, pode ser tratada e reutilizada de diferentes formas.

Carvalho (2011) realizou o diagnóstico da água produzida proveniente da UO-RNCE observando determinados parâmetros físicos e físico-químicos (concentração de cloreto, condutividade, oxigênio dissolvido, pH, teor de óleos e graxas, concentração de nitrato, turbidez, salinidade e temperatura) em 30 amostras. Os dados foram tratados através de análise estatística univariada e multivariadas (análise de componentes principais - ACP) associadas à gráficos de controle estatístico. A análise estatística multivariada mostrou correlações negativas entre oxigênio dissolvido e turbidez e correlações positivas entre salinidade e cloreto, condutividade, cloreto e salinidade. A análise multivariada também indicou os sete componentes principais que podem explicar a variabilidade dos parâmetros. A salinidade, o cloreto e condutividade foram às variáveis mais importantes, ou seja, de maior variância amostral. A autora também pode observar a partir dos gráficos de controle estatístico que é possível estabelecer uma tendência geral entre os parâmetros físico-químicos avaliados.

Sena (2011) caracterizou hidroquimicamente a água produzida em diferentes zonas de um campo localizado na Bacia Potiguar. Foram analisadas 27 amostras provenientes de 06 zonas produtoras (400, 600, 400/600, 400/450/500, 350/400, A) do campo denominado S e medido 50 parâmetros divididos entre físico-químico, cátions e ânions. Na caracterização hidroquímica foi utilizado como ferramenta cálculos de razões iônicas, diagrama de classificação hidroquímica sendo eles, o diagrama de *Piper*, o diagrama de *Stiff* e também a estatística que auxiliou nas identificações de assinaturas padrões de cada zona de produção inclusive a zona que fornece a água injetada nesse campo para a recuperação secundária de

petróleo. Calculou-se ainda o erro através do balanço iônico, com 89% das amostras apresentando erro abaixo de 5%. Os diagramas hidroquímicos classificaram as águas como cloretadas sódicas, com exceção da zona A, proveniente do poço injetor, que foram classificadas como bicarbonatada sódica. Através da análise discriminante foi possível a obtenção de uma função que distingue quimicamente as zonas de produção, com 89% de acerto.

Raeesi et al. (2012) em seus estudos aplicaram a análise estatística na interpretação de dados sísmicos a fim de identificar litofácies de reservatórios de hidrocarbonetos. O estudo foi realizado em uma parte do bloco de Farsi, no norte ocidental do Golfo Pérsico na qual possui uma área de cerca de 3500 Km². O trabalho teve como princípio analisar automaticamente os traços sísmicos no intervalo do reservatório e, se possível, relacionar as faces sísmicas com as variações geológicas, utilizando ferramentas estatísticas como matrizes de correlação, para ajudar na escolha dos melhores atributos para o processo de classificação e identificação de possíveis reservatórios de petróleo. A partir do estudo pode-se observar que numa área a nordeste é mais provável à possuir um reservatório, com boas características de produtividade devido à presença de fácies de arenito.

Cosultchi et al. (2012) realizaram um estudo de caso no campo de petróleo de Puerto Ceiba para identificação de aquífero em reservatórios de petróleo. O estudo descreve um método baseado em técnicas de estatística multivariada, análise de componentes principais e análise de agrupamento. A principal vantagem do método proposto foi à integração da análise de estática (propriedades de água e óleo) e dinâmica (produção em série) de dados, a fim de entender o comportamento da água relacionada com do campo petrolífero. Para a classificação dos aquíferos do campo petrolífero, as propriedades físico-químicas do óleo e da água foram utilizadas. A aplicação do método desenvolvido permitiu a identificação de dois aquíferos pertencentes a diferentes localizações geográficas. Por outro lado, a análise de agrupamento não permitiu mostrar associação entre a localização geográfica e o influxo de água, mas permitiu representar a direção de fluxo em cada aquífero. O método desenvolvido mostrou redução significativa de tempo e permitiu aproveitar dados que são recolhidos durante a prática tradicional da engenharia de reservatório. Os resultados dessa pesquisa foram considerados um avanço no sentido da introdução de abordagens baseadas em dados práticos de engenharia na estimativa de água nos campos produtores de petróleo.

Ribeiro et al. (2013) descreveu em seu estudo o uso de Análise de Componentes Principais (PCA) para avaliar a composição química da água produzida a partir de oito poços

de petróleo em três áreas de produção diferente. Um total de 609 amostras de água produzida e uma amostra de referência da água do mar foram caracterizadas de acordo com os teores de salinidade, cálcio, magnésio, estrôncio, bário e sulfato (em mg/L) e analisadas por meio de ACP com dados auto-ajustados. O período de coleta foi de 2002 a 2008. O nível de cloreto foi estimado pela determinação do nível de cloreto por titulação, o sulfato foi determinado por cromatografia iônica e as outras variáveis foram determinadas por espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP-OES). O método permitiu a identificação das variáveis, salinidade, cálcio e estrôncio como traçadores da água de formação e as variáveis magnésio e sulfato como traçadores da água do mar. Os autores também perceberam através da análise dos *scores* das amostras que foi possível acompanhar as variações sazonais do perfil químico das amostras dos poços que receberam injeção da água do mar, bem como a identificação da tendência a separação das amostras em 6 grupos em função das variáveis químicas estudadas, e algumas amostras com comportamento atípico.

Motta et al. (2013) apresentaram um estudo sobre o tratamento de Água Produzida (AP) utilizando os processos de separação por membranas (PSM), discutindo os principais aspectos da AP e os aspectos conceituais dos PSM, com ênfase para sua aplicação para remoção de óleo da AP. Os autores citam que os PSM para tratamento de água e efluente empregando gradiente de pressão como força motriz é dividida em microfiltração (MF), ultrafiltração (UF), osmose inversa (OI) e nanofiltração (NF). O estudo apresentou a aplicação de PSM como uma alternativa bastante robusta na substituição ou, mesmo, em conjugação com os sistemas tradicionais, tendo como principais vantagens o baixo custo operacional, o fato de prescindir de produtos químicos como insumos e a elevada qualidade do permeado.

Figueredo et al. (2014) aplicaram a estatística multivariada (análise discriminante linear) para desenvolver uma metodologia para classificar diferentes zonas de produção de petróleo a partir de alguns parâmetros químicos da água produzida. Os autores utilizaram amostras de água produzida coletada em poços de um campo maduro pertencente à Bacia Potiguar. Os poços produziam em apenas uma zona, sendo estas denominadas de zona 100, 160, 240, 260, 300 e 400. Também foi realizada a classificação hidroquímica através do diagrama de *Piper*, onde as amostras foram classificadas como cloretada sódica e cloretada cálcica ou magnésiana (águas mistas). A função discriminante foi calculada utilizando parâmetros envolvidos no estudo e variáveis canônicas que são combinações lineares que resumem a variação dos parâmetros em relação às zonas. Os parâmetros utilizados foram: brometo, cloreto, formiato, fluoreto, sulfato e cálcio. A classificação correta por zona de produção foi

de 76,3% na fase de treinamento e 86% em fase de validação. Assim, das 68 amostras utilizadas na validação, 58 foram classificadas com maior precisão.

Zheng et al. (2016) realizaram um estudo a respeito das práticas e desafios atuais da gestão da água produzida em ambientes agressivos como o Ártico. Os autores mostraram a necessidade de uma gestão da água produzida decorrente de explorações *offshores* mais eficiente, uma vez que estes tipos de ambientes são muito mais sensíveis a alteração na qualidade da água do que em climas mais temperados. O artigo analisa o estado atual da gestão da AP oriundas da produção *offshores*, impactos e políticas, bem com a vulnerabilidade, implicações e desafios operacionais em ambientes agressivos/Ártico.

CAPÍTULO 4:

Metodologia Experimental

4. Metodologia Experimental

O presente capítulo faz uma abordagem das metodologias e dos materiais e equipamentos utilizados, como: a amostragem dos fluidos produzidos em poços do campo de Serra, análises químicas, validação da metodologia de análise utilizada e tratamento estatístico dos dados obtidos.

O estudo foi dividido em quatro etapas:

- ❖ **Primeira etapa:** corresponde à validação da metodologia escolhida para a quantificação dos analitos necessários para a aplicação das funções discriminantes;
- ❖ **Segunda etapa:** compreende a verificação da aplicabilidade das funções discriminantes, utilizando amostras de água produzida de poços que produzem em zonas individuais;
- ❖ **Terceira etapa:** visa à realização dos experimentos com combinações de misturas de água produzida em proporções volumétricas pré-estabelecidas e obtenção de ferramentas gráficas;
- ❖ **Quarta etapa:** tem em vista a aplicação da ferramenta gráfica obtida na terceira etapa, em amostras de água produzida reais, de poços que produzem simultaneamente em duas zonas.

4.1 – Validação da Metodologia e Quantificação dos Analitos

Os elementos químicos que apresentaram uma maior variabilidade de resultados de concentrações entre as amostras foram utilizados nas funções discriminante do campo em estudo são: Brometo (Br^-), Cloreto (Cl^-), Formiato, Fluoreto (F^-), Sulfato (SO_4^{2-}) e Cálcio (Ca^{+2}). Para a quantificação destes analitos foi escolhida a técnica de Cromatografia de íons por poder proporcionar a análise de todos os íons em estudo simultaneamente, e assim minimizar possíveis erros na etapa de preparo de amostras.

4.1.1 – Determinação dos Íons por Cromatografia de Íons (IC)

Além dos analitos selecionados a técnica de cromatografia de íons (IC) ainda permite a quantificação dos íons Acetato, Nitrito, Nitrato, Fosfato, Iodeto, Lítio, Sódio, Potássio, Magnésio, Bário e Estrôncio simultaneamente, mas como estes não são objeto do estudo, seus resultados não foram utilizados.

A determinação se deu de forma simultânea, onde, as amostras foram injetadas em duas colunas ao mesmo tempo (uma para cátions e outra para ânions). Os equipamentos utilizados foram dois cromatógrafo de íons da marca *DIONEX* (Thermo Scientific) modelo ICS-2000 (determinação de ânions) trabalhando simultaneamente com o ICS-3000 (determinação de cátions) que são mostrados na Figura 4.1. A calibração destes equipamentos foi realizada utilizando-se padrões multielementares, rastreáveis ao NIST. As condições cromatográficas estão dispostas na Tabela 4.1.

Figura 4.1 – Cromatógrafos de Íons ICS-2000 e ICS-3000.



Fonte: Autor, 2016

Tabela 4.1 – Condições cromatográficas utilizadas na determinação dos analitos por IC.

Características	Determinação dos ânions	Determinação dos cátions
Detecção	Condutividade e supressão eletroquímica	Condutividade e supressão eletroquímica
Coluna analítica	AS19, de 2x250 mm	CS12A de 2x250 mm
Coluna de guarda	AG19 2x50 mm	CG12A 2x50 mm
Volume de injeção	10 µL	10 µL
Eluente	KOH (10mM de 0-10min e rampa até 45mM de 10-30min)	H ₂ SO ₄ 20 mM (isocrático)

Fonte: Autor, 2016

4.1.2 – Validação da Análise Simultânea por IC

Para a validação da análise simultânea de cátions e ânions por cromatografia de íons, foram avaliadas as seguintes figuras de méritos: Faixa de trabalho, Faixa linear e Linearidade; Seletividade; Tendência/Recuperação; Limite de detecção e Limite de quantificação e Precisão.

4.1.2.1 – Faixa de Trabalho, Faixa Linear e Linearidade

Para a verificação da faixa de trabalho, linearidade e faixa linear foram utilizados padrões multielementares preparados em água ultra-pura abrangendo as concentrações desejadas, sendo que, devido o cloreto ser bastante abundante na água produzida a faixa de trabalho para este analito precisou ser mais abrangente que os demais. Na Tabela 4.2 pode-se observar as faixas lineares utilizadas.

Tabela 4.2 – Intervalos das faixas lineares.

Íons	Faixa linear
Cálcio	0,5 – 25 mg/L
Brometo	0,2 – 20 mg/L
Cloreto	0,2 – 320 mg/L
Formiato	0,2 – 20 mg/L
Fluoreto	0,04 – 4 mg/L
Sulfato	0,2 – 20 mg/L

Fonte: Autor, 2016

4.1.2.2 – Seletividade

Na verificação da seletividade foram analisadas amostras do branco (água ultra pura), de padrão (padrão de 2 mg/L para os íons Brometo, Cloreto e Sulfato; 0,4 mg/L para o íons Fluoreto e 2,5 mg/L para o Cálcio) e uma amostra de água produzida, na intenção de verificar a presença de interferentes que possam aumentar ou reduzir o sinal, podendo levar a uma falsa identificação do analito.

4.1.2.3 – Tendência/Recuperação

A recuperação foi verificada utilizando um padrão de 2 mg/L de Brometo, Cloreto e Sulfato; 0,4 mg/L do íons Fluoreto e 2,5 mg/L de Cálcio, com leitura da concentração do

padrão realizada em triplicata e utilizando a Equação 2.1. A partir desta foi calculada a recuperação. Segundo o DOQ-CGCRE-8, a recuperação é considerada aceitável se os resultados determinados estiverem entre 80 - 120%.

4.1.2.4 – Limite de Detecção e Limite de Quantificação

O limite de detecção (LD) foi calculado com base na relação de 03 vezes o ruído da linha de base. Já o limite de quantificação (LQ) foi estabelecido a partir da menor concentração obtida da curva de calibração.

4.1.2.5 – Precisão

A verificação da precisão foi realizada pelo método da repetitividade, em que um mesmo padrão foi lido em triplicata e em pequenos intervalos de tempo, ou seja, em 03 momentos distintos. A avaliação da precisão foi observada a partir do desvio entre as leituras.

4.2 – Metodologia de Obtenção da Função Discriminante

A função discriminante foi obtida a partir de análises químicas e físico-químicas realizadas em amostras de água produzida oriundas de 06 zonas distintas do campo em estudo.

Foram coletadas 27 amostras e analisados 50 parâmetros a fim de caracterizar a água produzida. O procedimento de coleta foi o mesmo citado no item 4.3 e todas as metodologias de análises foram seguidas conforme recomenda o manual de análise de água APHA – Standard Methods for the Examination of Water and Wasterwater, 2005.

Após as análises foi realizado o cálculo do balanço iônico para que a consistências dos resultados fossem verificados e estimados o erro. Ainda na intenção de caracterizar a água produzida do campo, foi utilizado o diagrama de *Piper* e os diagramas de *Stiff* e assim obtida à classificação Hidroquímica das amostras. Algumas razões iônicas como rMg^{2+}/rCa^{2+} e $rCl^-/rHCO_3^-$ foram calculadas, possibilitando a estimativa da possível origem da água produzida.

Para o tratamento estatístico foi realizada primeiramente uma análise descritiva através dos cálculos de média, valor máximo e mínimo, desvio padrão e coeficiente de variação e assim gerados gráficos comparativos que permitisse um panorama geral das amostras em relação às zonas produtoras. O parâmetro que mais auxiliou na observação do comportamento das amostras foi o coeficiente de variação. Após essa verificação foi aplicada a técnica de

estatística multivariada, análise discriminante, com o objetivo de formar grupos e posterior classificação.

4.3– Aplicação das Funções Discriminante em Novas Amostras

Para essa etapa foram coletadas 10 amostras de água produzida oriundas de 03 zonas produtoras. As denominações, distribuição da quantidade de poços e amostras por zona podem ser observadas na Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Distribuição da quantidade de poços e de amostras por zona.

Campo de Serra		
Zonas	Quantidade de Poços	Quantidade de amostras
400	03	04
450	01	02
600	01	04
Total	5	10

Fonte: Autor, 2016

As coletas das amostras foram feitas na cabeça do poço a fim de evitar contaminações e descaracterização das amostras devido ao uso de produtos químicos utilizados e/ou tratamentos aplicados para descarte ou reuso da água produzida. A amostragem foi realizada em parceria com os técnicos da UO-RNCE/PETROBRAS.

O volume coletado inicialmente foi de 20 litros, para deste, fazer a separação da emulsão água/óleo por diferença de densidade, ficando o galão em repouso por duas horas com a tampa virada para baixo e depois foi retirada uma alíquota da água produzida. Foram utilizados procedimentos de conservação que levam em consideração o tipo de recipiente e o volume adequado para a determinação de cada parâmetro, a fim de garantir e preservar as características das amostras. Após o procedimento de coleta, os frascos foram mantidos em caixas de isopor com gelo, refrigerados a 4°C e, posteriormente encaminhados para os laboratórios da Central Analítica - NUPPRAR – UFRN para a realização das análises.

Após a chegada das amostras ao laboratório, estas foram filtradas em filtro de seringa de 0,45 µm, a fim de remover qualquer particulado, e analisada no cromatógrafo de íons citado no item 4.1.1. Após a quantificação dos íons de interesse a qualidade dos resultados foi avaliada, e posteriormente aplicada nas equações das variáveis canônicas (CV1 e CV2) para a

obtenção do gráfico da função discriminante e avaliar se a função ainda é eficiente na discriminação dos grupos (zonas produtoras).

4.4 – Experimento com Combinações de Misturas

Para o experimento com as misturas foram preparadas combinações de amostras de duas zonas em proporções pré-determinadas. As combinações e proporções das amostras estão mostradas na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 – Combinações e proporções de misturas.

Misturas Zonas 400/600					Misturas Zonas 400/450				
Mistura	Zona 400 (%)	Poço	Zona 600 (%)	Poço	Mistura	Zona 400 (%)	Poço	Zona 450 (%)	Poço
Mix 01	25	SER-02	75	SER-03	Mix 10	25	SER-02	75	SER-09
Mix 02	25	SER-14	75	SER-03	Mix 11	25	SER-14	75	SER-09
Mix 03	25	SER-28	75	SER-03	Mix 12	25	SER-28	75	SER-09
Mix 04	50	SER-02	50	SER-03	Mix 13	50	SER-02	50	SER-09
Mix 05	50	SER-14	50	SER-03	Mix 14	50	SER-14	50	SER-09
Mix 06	50	SER-28	50	SER-03	Mix 15	50	SER-28	50	SER-09
Mix 07	75	SER-02	25	SER-03	Mix 16	75	SER-02	25	SER-09
Mix 08	75	SER-14	25	SER-03	Mix 17	75	SER-14	25	SER-09
Mix 09	75	SER-28	25	SER-03	Mix 18	75	SER-28	25	SER-09

Fonte: Autor, 2016

Para as concentrações de 100% de cada zona foram consideradas as amostras puras utilizadas na primeira etapa deste trabalho.

Após o preparo das misturas, estas foram analisadas por cromatografia de íons para a quantificação dos parâmetros utilizados na função discriminante. Os resultados obtidos foram aplicados nas equações das variáveis canônicas (CV1 e CV2), gerando gráficos de proporção versus variáveis canônicas. Assim foi possível observar qual melhor se aplica na discriminação das zonas e obtenção da equação matemática que representa a linha de tendência dos resultados.

4.5 – Aplicação das Ferramentas Gráficas em Amostras Reais

De posse do modelo matemático e da função discriminante que mais representa as proporções das zonas nas misturas, essas equações foram testadas em amostras de poços que produzem em zonas combinadas. Para essa etapa foram coletadas 12 amostras de poços que produzem simultaneamente nas zonas 400/600 e 400/450, como pode ser observada na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Distribuição da quantidade de poços e de amostras por zona combinadas.

Campo de Serra		
Zonas Combinadas	Quantidade de Poços	Quantidade de amostras
400/600	06	07
400/450	03	05
Total	9	12

Fonte: Autor, 2016

As amostras coletadas foram submetidas ao mesmo procedimento de análise. As concentrações dos analitos foram utilizadas para calcular a CV1 de cada amostra que posteriormente foram inseridos nos gráficos obtidos na etapa anterior e traçado uma paralela entre o valor da CV1 encontrado e a linha do gráfico com a finalidade de estimar qual zona está contribuindo mais para a produção de água no determinado poço.

CAPÍTULO 5:

Resultados e Discussões

5. Resultados e Discussões

Nesse capítulo serão apresentados os resultados obtidos, na validação da metodologia, bem como os resultados das etapas de verificação da aplicabilidade da função discriminante, experimentos com misturas e teste com amostras reais.

5.1 – Validação da Metodologia

5.1.1 – Verificação da Faixa de Trabalho, Faixa Linear e Linearidade

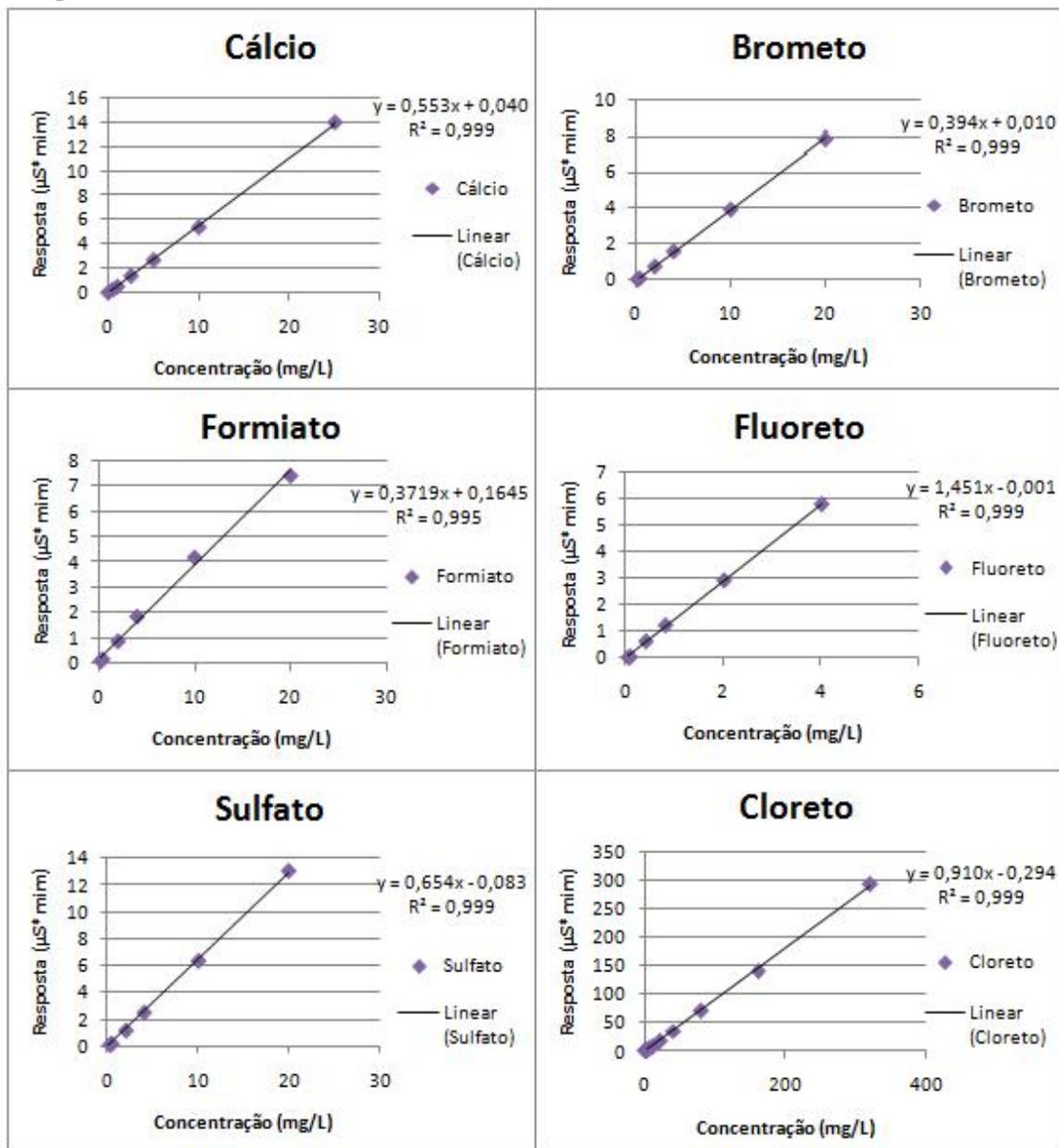
Na determinação dos parâmetros de méritos foram preparadas soluções de concentração conhecida dos padrões multielementares ao longo da faixa mostrada na Tabela 5.1 para a construção das curvas analíticas (Faixa de Trabalho), apresentadas na Figura 5.1. Sendo assim, foi possível determinar o coeficiente de determinação (R^2) por meio da equação da reta.

Tabela 5.1 – Concentrações para a curva analítica.

Íons	Concentrações (mg/L)
Cálcio	0,5 – 1,0 – 2,5 – 5,0 – 10 – 25
Brometo	0,2 – 0,4 – 2,0 – 4,0 – 10 – 20
Cloreto	0,2 – 0,4 – 2,0 – 4,0 – 10 – 20 – 40 – 80 – 160 – 320
Formiato	0,2 – 0,4 – 2,0 – 4,0 – 10 – 20
Fluoreto	0,04 – 0,08 – 0,4 – 0,8 – 2,0 – 4,0
Sulfato	0,2 – 0,4 – 2,0 – 4,0 – 10 – 20

Fonte: Autor, 2016

Figura 5.1 – Gráficos das Faixas de Trabalho.



Fonte: Autor, 2016

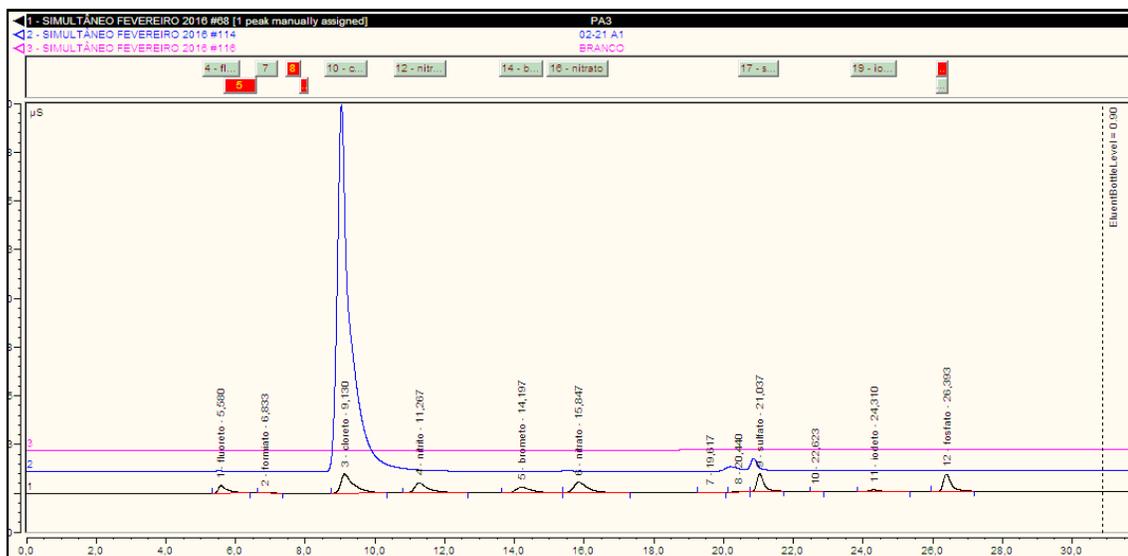
Na Figura 5.1 pode-se observar que todos os coeficientes de determinação (R^2) das curvas obedeceram ao critério de aceitação, que visa que o R^2 deve ser maior ou igual a 0,995 (HILÁRIO, 2015). A partir do R^2 , também é possível calcular o coeficiente de correlação (r) que expressa a relação entre os eixos da reta, quanto mais próximo de 1 esse coeficiente estiver a relação é definida como linear. Com exceção do Formiato que apresentou um coeficiente de determinação (R^2) igual a 0,995 e um coeficiente de correlação (r) igual a

0,997, todos os demais parâmetros apresentaram tanto o R^2 quanto o r igual a 0,999, podendo assim considerar uma linearidade do método muito boa.

5.1.2 – Seletividade

Para a seletividade foi analisado um branco (água ultra pura), uma amostra de água produzida e um padrão multielmentar na concentração de 2,0 mg/L para os ânions Cloreto, Brometo, Formiato e Sulfato e 0,4 mg/L Fluoreto. Na Figura 5.2 apresenta o resultado das injeções das soluções no equipamento.

Figura 5.2 – Resultados das injeções para o teste de seletividade.



Fonte: Autor, 2016

Os resultados mostram coerência entre as injeções, não apresentando perda do analito e nem interferentes que possam levar a uma quantificação errônea. Pode-se observar que o branco (linha rosa) não apresenta sinal para nenhum dos analitos, e não houve perda no sinal dos analitos lidos na solução padrão (linha preta) e nem na amostra (linha azul).

5.1.3 – Verificação da Recuperação

Para o teste de recuperação foi utilizado uma solução padrão de 0,4 mg/L para Fluoreto, 2,5 mg/L para Cálcio e Cloreto e 2,0 mg/L para os demais ânions, a leitura da concentração

do padrão foi realizada em triplicata e calculada a recuperação. Os resultados obtidos podem ser observados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2 – Resultados do teste de recuperação.

Íons	Valor Esperado (mg/L)	Valor Observado (mg/L)	Recuperação (%)
Cálcio	2,50	2,4683	98,73
Brometo	2,00	2,0061	100,30
Cloreto	2,00	2,3609	118,04
Formiato	NR*	NR*	NR*
Fluoreto	0,40	0,4017	100,42
Sulfato	2,00	1,9093	95,46

*NR = Não Realizado. Fonte: Autor, 2016

As recuperações se apresentaram dentro da faixa aceitável (80 - 120%), ficando entre 95 e 118%, tal resposta confirma que o método possui uma excelente recuperação de acordo com o DOQ-CGCRE-8.

5.1.4 – Identificação dos Limites de Detecção e Quantificação

O limite de detecção foi determinado baseado em 3 vezes o sinal do ruído da linha de base, dividido pelo coeficiente angular da curva obtida e o limite de quantificação como sendo o primeiro ponto da curva de calibração. Os Limites de detecção (LD) e quantificação (LQ) podem ser vistos na Tabela 5.3 abaixo.

Tabela 5.3 – Resultados do Limites de Detecção e Quantificação.

Íons	LD (mg/L)	LQ (mg/L)
Cálcio	0,15	0,50
Brometo	0,06	0,20
Cloreto	0,06	0,20
Formiato	0,06	0,20
Fluoreto	0,01	0,04
Sulfato	0,06	0,20

Fonte: Autor, 2016

5.1.5 – Precisão

A precisão foi verificada através do método de repetitividade, sendo demonstrado por meio do cálculo do desvio padrão relativo como mostra a Equação 2.3. Na Tabela 5.4 estão apresentados os resultados obtidos para esse parâmetro de mérito.

Tabela 5.4 – Resultados do Teste de Precisão.

	Cálcio	Brometo	Cloreto	Formiato	Fluoreto	Sulfato
	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)	(mg/L)
	2,4389	1,9636	2,4147	NA	0,4844	1,8871
1ª Leitura	2,4539	1,9710	2,3987	NA	0,4920	1,9059
	2,5102	1,9869	2,3986	NA	0,4852	1,9110
	2,3644	1,9277	2,3514	NA	0,4815	1,8541
2ª Leitura	2,4523	1,9453	2,3253	NA	0,4666	1,8574
	2,4935	1,9453	2,3364	NA	0,4804	1,8570
	2,5036	1,9672	2,3039	NA	0,4675	1,8423
3ª Leitura	2,5388	1,9636	2,3171	NA	0,4666	1,8198
	2,5613	1,9704	2,3117	NA	0,4636	1,8204
Média	2,4797	1,9601	2,3509	-	0,4764	1,8617
DP	0,0594	0,0177	0,0424	-	0,0104	0,0335
DPR (%)	2,3951	0,9029	1,8037	-	2,1787	1,7982

NA= Não analisado

Fonte: Autor, 2016

Com base nos resultados obtidos pode-se afirmar que o teste de precisão foi positivo, pois os resultados dos desvios padrões relativo entre 0,90 e 2,39%, ficando todos em conformidade com o critério de aceitação que é de até 3 % (INMETRO, 2011).

Após observar que a técnica proposta para a quantificação dos analitos apresenta bons resultados para as figuras de méritos avaliadas, podemos considerá-la uma boa técnica de caracterização de água produzida. Assim, foi dada a continuidade no estudo.

5.2 – Obtenção da Função Discriminante

A função discriminante obtida é composta apenas por parâmetros que melhor distinguem uma zona da outra, assim a função calcula, a partir dos parâmetros envolvidos no estudo,

variáveis canônicas (CV), que são combinações lineares dos parâmetros. Os coeficientes foram gerados pelo *Software* Estatístico R, versão 2.11.1. As combinações obtidas estão apresentadas nas Equações 5.1 e 5.2.

$$(5.1) \quad CV_1 = 23,24[Brometo] + 0,07[Cloreto] + 2,89[Formiato] + 17,84[Fluoreto] + 0,07[Sulfato] - 0,05[Cálcio] - 0,02[Brometo * Cloreto] - 1,32[Brometo * Formiato] - 3,88[Brometo * Fluoreto]$$

$$(5.2) \quad CV_2 = -4,53[Brometo] - 0,02[Cloreto] + 15,88[Formiato] + 7,72[Fluoreto] + 0,16[Sulfato] + 0,20[Cálcio] + 0,01[Brometo * Cloreto] - 8,48[Brometo * Formiato] - 1,95[Brometo * Fluoreto]$$

A combinação linear dos coeficientes da função e as concentrações referentes aos parâmetros geram vetores que constituem as coordenadas do gráfico da função discriminante em relação às zonas do campo em estudo.

5.3 – Resultados das Amostras das Zonas Individuais

Na etapa de verificação da aplicabilidade da função discriminante foi realizada a quantificação dos parâmetros por cromatografia de íons e aplicada às concentrações encontradas na função discriminante (CV1 e CV2), para as 10 amostras coletadas. Na Tabela 5.5 encontrasse os resultados tanto das análises químicas quanto dos cálculos da função.

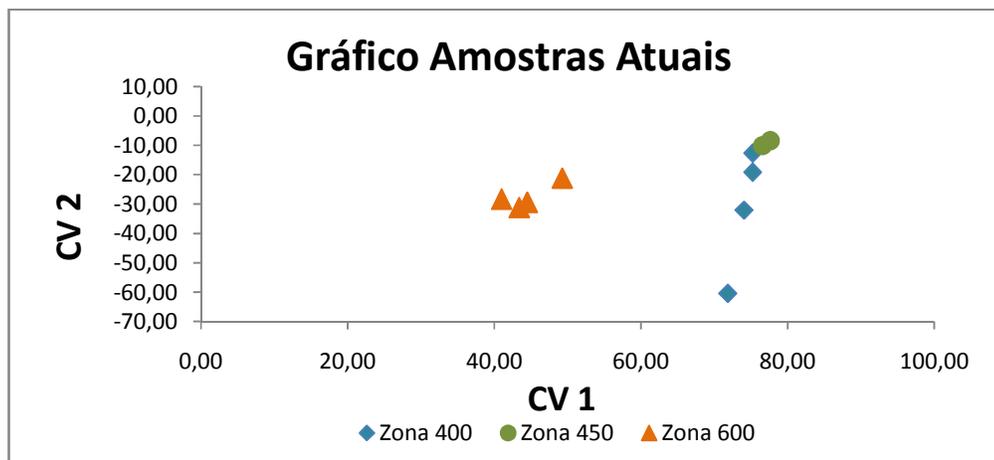
Tabela 5.5 – Resultados das análises químicas e dos cálculos da função.

Amostras	Zonas	Brometo (mg/L)	Cloreto (mg/L)	Formiato (mg/L)	Fluoreto (mg/L)	Sulfato (mg/L)	Cálcio (mg/L)	CV1	CV2
SER-02 R1	400	3,25	602,66	1,31	1,08	9,83	38,19	75,21	-19,22
SER-02 R2	400	3,36	636,73	2,31	1,07	15,69	39,98	74,05	-32,13
SER-14	400	5,07	749,00	1,88	1,25	6,30	41,13	71,85	-60,48
SER-28	400	5,26	823,65	0,07	1,40	8,90	35,03	75,22	-12,70
SER-09 R1	450	5,46	790,47	0,00	1,64	29,75	38,75	77,62	-8,41
SER-09 R2	450	5,46	812,30	0,00	1,37	16,39	35,09	76,55	-10,10
SER-03 R1	600	6,32	999,85	0,00	4,83	28,16	12,96	40,97	-28,40
SER-03 R2	600	5,90	970,19	0,00	4,83	25,10	34,73	49,25	-21,18
SER-03 (TQ) R1	600	5,83	949,58	0,00	6,92	31,65	16,10	43,38	-31,18
SER-03 (TQ) R2	600	5,86	922,75	0,00	6,74	28,68	27,06	44,49	-29,49

Fonte: Autor, 2016

A partir do gráfico CV1 versus CV2 (Figura 5.3) pode-se observar a aplicabilidade da função obtida na discriminação das zonas produtoras do Campo de Serra.

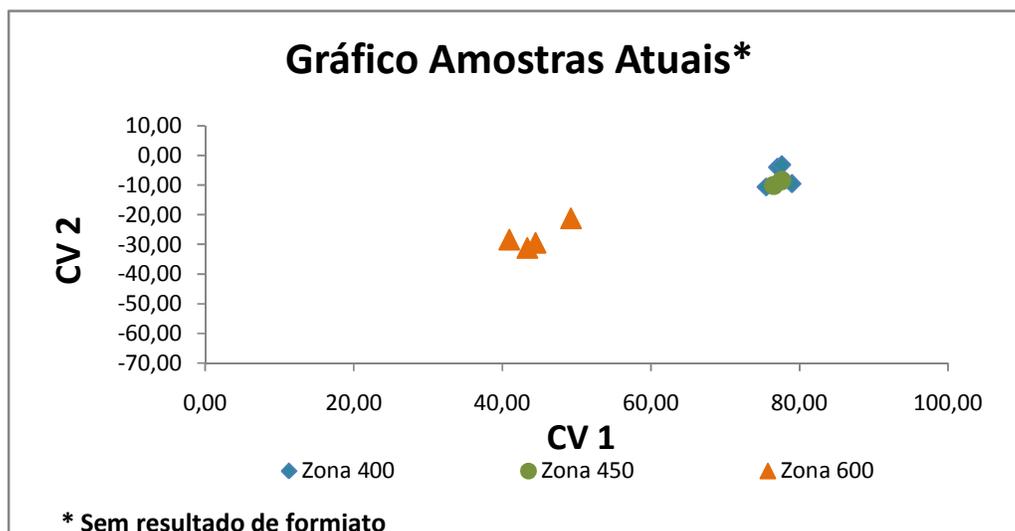
Figura 5.3 – Gráfico da função discriminante.



Fonte: Autor, 2016

Na Figura 5.3 pode-se observar 3 grupos distintos apesar do resultados da zona 450 estarem próximas aos da zona 400. Já os resultados, referente à zona 600 se apresentam distintos dos demais, mas mostrando correlação entre si.

Os resultados referentes à zona 400 se apresentaram espaçados entre si, esse efeito é atribuído à presença de Formiato. Em testes realizados sem o resultado de Formiato os pontos no gráfico se mostraram mais próximos entre si (Figura 5.4). A presença do analito pode estar relacionada, provavelmente, com injeção de água realizada nesta zona.

Figura 5.4 – Gráfico da função discriminante sem o resultado do Formiato.

Fonte: Autor, 2016

No Campo de Serra ocorre injeção de água na zona 400 e todos os poços em estudo dessa zona sofrem influência da água injetada. Devido à impossibilidade de estimar a proporção de água injetada nessa zona, devido a não existência de poço que não sofram influência da injeção, considerou-se a água da zona 400 como sendo uma mistura homogênea com a água injetada.

Uma amostra da água que é injetada na zona 400 foi analisada em condições similares as amostras dos poços produtores e a presença de Formiato foi confirmada. Já nas zonas 450 e 600, que não sofrem influência dessa injeção, não apresentaram resultados para esse analito.

Com base nos resultados, outro parâmetro que apresenta bastante variação entre as zonas estudadas é o Sulfato, que na zona 400 apresenta um valor mínimo de 6,3 mg/L e um máximo de 15,7 mg/L. Já na zona 600 os valores encontrados estavam acima de 25,1 mg/L e até 31,6 mg/L. Na zona 450 os valores encontrados foram 16,4 mg/L e 29,7 mg/L. O campo possui incidência do gás sulfídrico (H₂S) que é produto, junto com o bicarbonato, da reação do íon sulfato na presença de matéria orgânica com bactérias redutoras de sulfato.

5.4 – Resultados dos Experimentos com Misturas

Na etapa dos experimentos com misturas foram realizadas 2 combinações de zonas uma combinação da zona 400 com a 450 e outra da zona 400 com a 600. Os resultados são mostrados na Tabela 5.6.

5.4.1 Resultados da Combinação das Zonas 400/600

Como há 03 poços que produzem apenas na zona 400 (poços SER-02, SER-14 e SER-28) e um poço que produz na zona 600 (SER-3H), foram realizadas misturas para cada poço da zona 400, nas proporções de 25%, 50% e 75% como o poço da zona 600, das amostras da zona em relação à zona 600, totalizando assim 09 misturas e 03 amostras puras. Após o preparo das misturas as amostras foram analisadas conforme metodologia validada neste trabalho e a partir dos resultados foram calculadas as funções CV1 e CV2. A Tabela 5.6 mostra tanto as proporções preparadas quanto os resultados dos cálculos das funções obtidos.

Tabela 5.6 – Resultados de CV1 e CV2 obtidos a partir das combinações entre os poços produzindo na zona 400 e zona 600.

Misturas Zonas 400/600						
Mistura	Zona 400 (%)	Poço	Zona 600 (%)	Poço	CV1	CV2
Mix 01	25	SER-02	75	SER-03	64,14	-14,65
Mix 02	25	SER-14	75	SER-03	61,09	-17,40
Mix 03	25	SER-28	75	SER-03	57,99	-16,34
Mix 04	50	SER-02	50	SER-03	77,76	-6,62
Mix 05	50	SER-14	50	SER-03	65,89	-10,71
Mix 06	50	SER-28	50	SER-03	64,46	-10,80
Mix 07	75	SER-02	25	SER-03	75,95	-3,05
Mix 08	75	SER-14	25	SER-03	74,11	-11,21
Mix 09	75	SER-28	25	SER-03	71,81	-7,54
Pura 01	100	SER-02	0	SER-03	75,21	-19,22
Pura 02	100	SER-14	0	SER-03	71,85	-60,48
Pura 03	100	SER-28	0	SER-03	75,22	-12,70

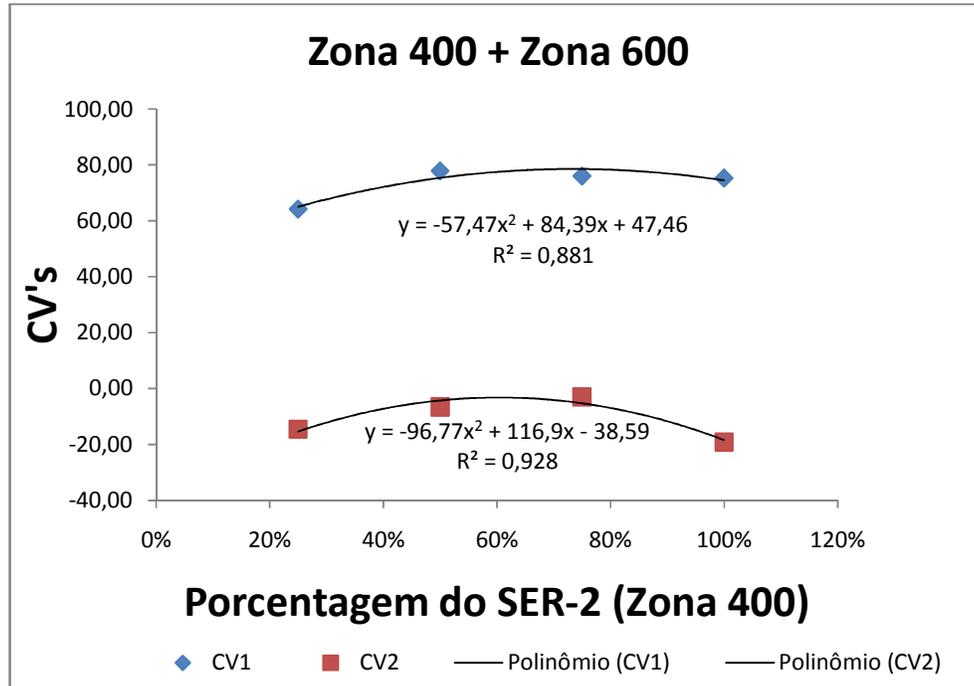
Fonte: Autor, 2016

Após os cálculos foram construídos gráficos a fim de se verificar qual função melhor representa a combinação das proporções. Além disso, verificou-se ainda, qual o modelo matemático que mais se aproximava e a equação da reta para cada grupo de misturas.

Os gráficos obtidos estão representados nas Figuras 5.5, 5.6 e 5.7, onde a Figura 5.5 apresenta os resultados obtidos nas misturas feitas para o poço SER-02 (Zona 400) em

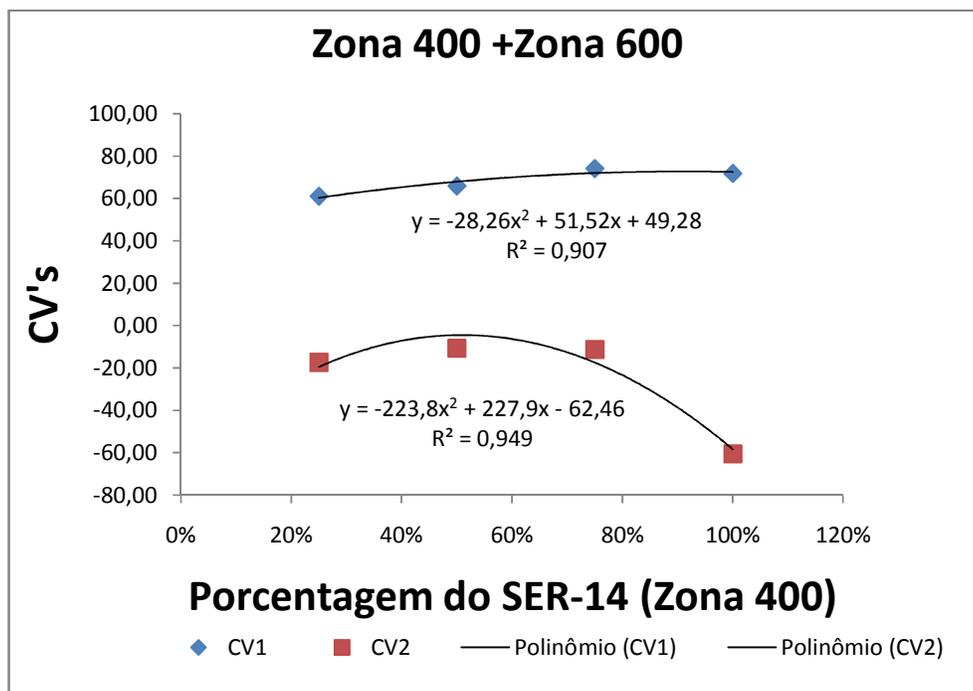
conjunto com o SER-03 (Zona 600); A Figura 5.6 é referente às misturas entre os poços SER-14 (Zona 400) e o SER-03 e a Figura 5.7 apresentam os resultados para as misturas do poço SER-28 (Zona 400) combinada com o SER-03.

Figura 5.5 – Gráfico para as misturas do poço SER-02 combinado com o SER-03.



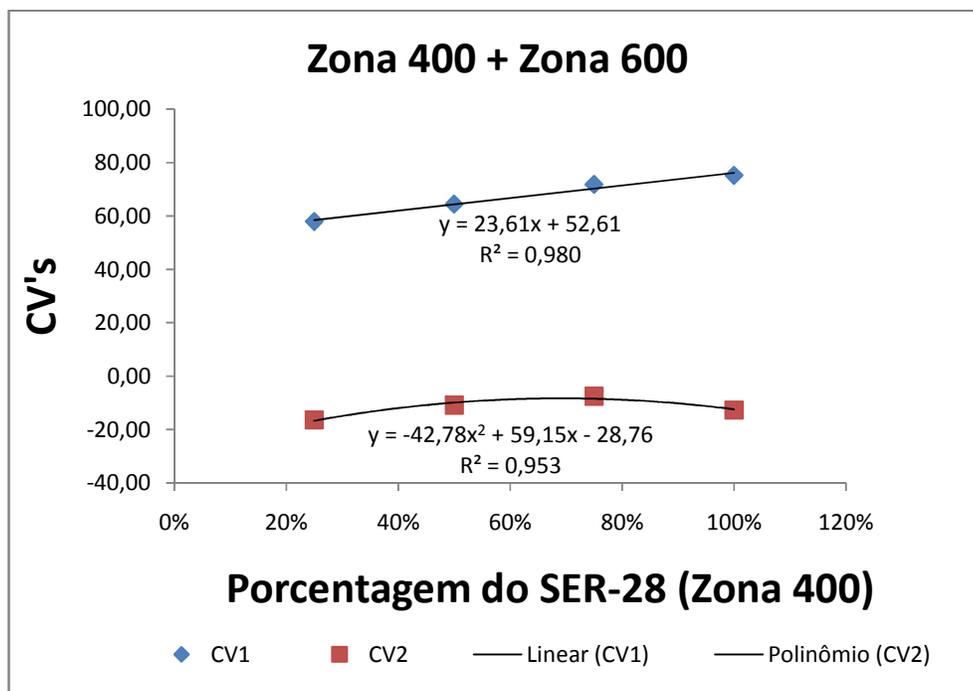
Fonte: Autor, 2016

Figura 5.6 – Gráfico para as misturas do poço SER-14 combinado com o SER-03.



Fonte: Autor, 2016

Figura 5.7 – Gráfico para as misturas do poço SER-28 combinado com o SER-03.



Fonte: Autor, 2016

A partir dos gráficos de cada poço pode-se observar que a função que melhor representou a curvas das misturas foi a CV2, por apresentaram coeficientes de determinação (R^2) mais próximos de 1.

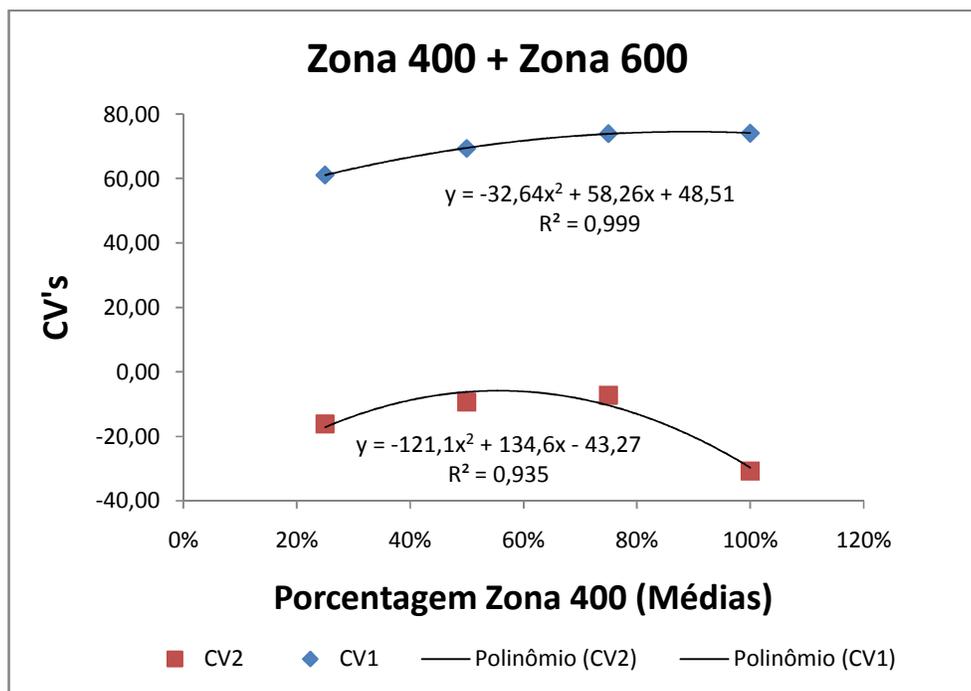
Observou-se ainda que, o modelo matemático que mais se ajustou foi o polinomial de ordem 2, com exceção do gráfico do poço SER-28 onde a função CV1 apresentou maior coeficiente de determinação ao se aplicar o modelo matemático linear.

Porém quando analisou-se as médias (Figura 5.8) dos resultados obtidos nos cálculos das funções para as misturas, observou-se que a função CV2 se manteve com um coeficiente de determinação praticamente constante enquanto CV1 apresentou um R^2 melhor que nos gráficos individuais, aproximando mais de 1. Na Tabela 5.7 tem-se os resultados das funções obtidas a partir da média dos 3 poços da zona 400 e na Figura 5.8 observa-se o gráfico e as equações da reta para o modelo matemático que mais se adequou.

Tabela 5.7 – Média dos resultados de CV1 e CV2 para a mistura da zona 400/600.

Média das amostras da mistura das zonas 400/600			
Zona 400 (%)	Zona 600 (%)	CV1	CV2
25	75	61,08	-16,13
50	50	69,37	-9,38
75	25	73,96	-7,27
100	0	74,09	-30,80

Fonte: Autor, 2016

Figura 5.8 – Gráfico para as médias das misturas dos poços da zona 400/600.

Fonte: Autor, 2016

5.4.2 Resultados da Combinação das Zonas 400/450

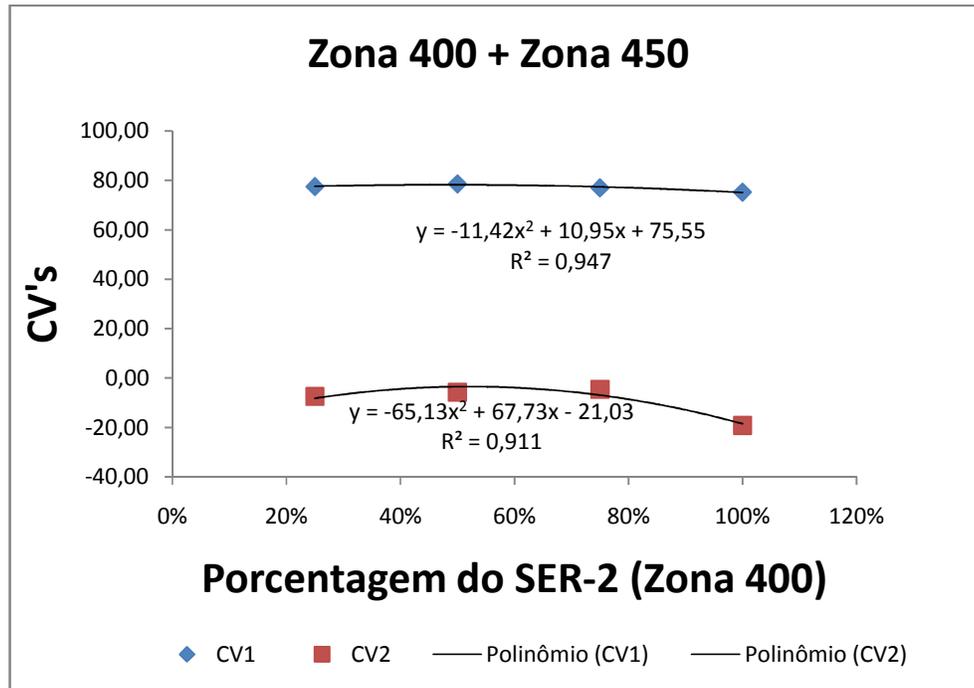
Para as combinações da zona 400 com a zona 450 foi adotado o mesmo procedimento utilizado na combinação 400/600. Como há 03 poços que produzem na zona 400 (poços SER-02, SER-14 e SER-28) e apenas um poço que produz na zona 450 (SER-09), foram realizadas misturas para cada poço da zona 400, nas proporções de 25%, 50% e 75% das amostras da zona em relação à zona 450, totalizando também 09 misturas e 03 amostras puras. Os resultados dos cálculos das funções em relação a cada proporção estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8 – Resultados de CV1 e CV2 obtidos a partir das combinações entre os poços produzindo na zona 400 e zona 450.

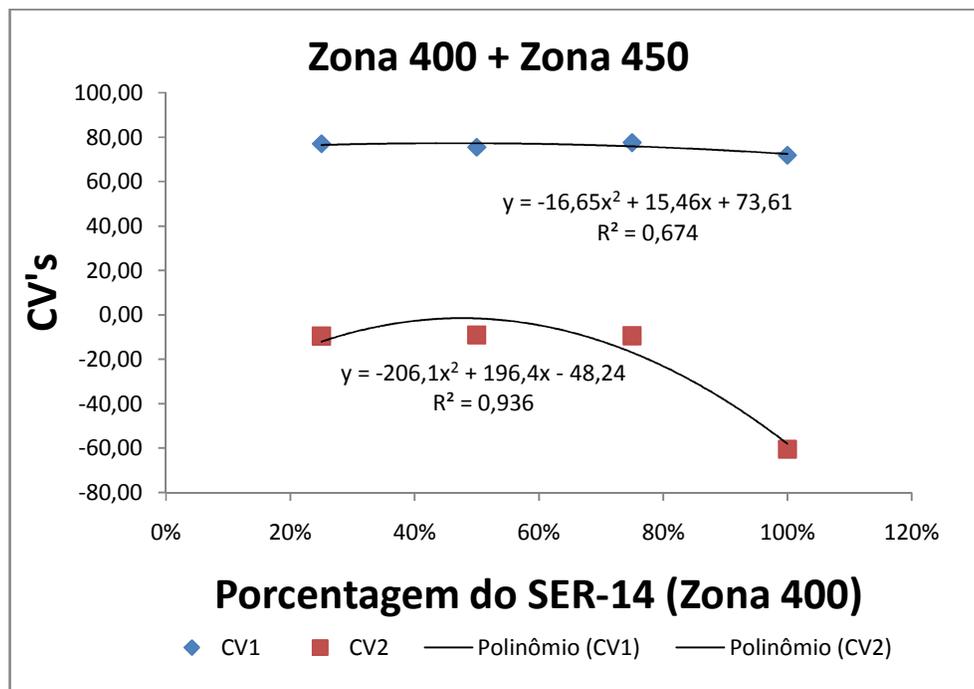
Misturas Zonas 400/450						
Mistura	Zona 400 (%)	Poço	Zona 450 (%)	Poço	CV1	CV2
Mix 10	25	SER-02	75	SER-09	77,45	-7,39
Mix 11	25	SER-14	75	SER-09	77,00	-9,52
Mix 12	25	SER-28	75	SER-09	74,92	-8,71
Mix 13	50	SER-02	50	SER-09	78,54	-5,79
Mix 14	50	SER-14	50	SER-09	75,48	-9,07
Mix 15	50	SER-28	50	SER-09	75,53	-8,22
Mix 16	75	SER-02	25	SER-09	76,97	-4,53
Mix 17	75	SER-14	25	SER-09	77,54	-9,39
Mix 18	75	SER-28	25	SER-09	76,84	-7,85
Pura 01	100	SER-02	0	SER-09	75,21	-19,22
Pura 02	100	SER-14	0	SER-09	71,85	-60,48
Pura 03	100	SER-28	0	SER-09	75,22	-12,70

Fonte: Autor, 2016

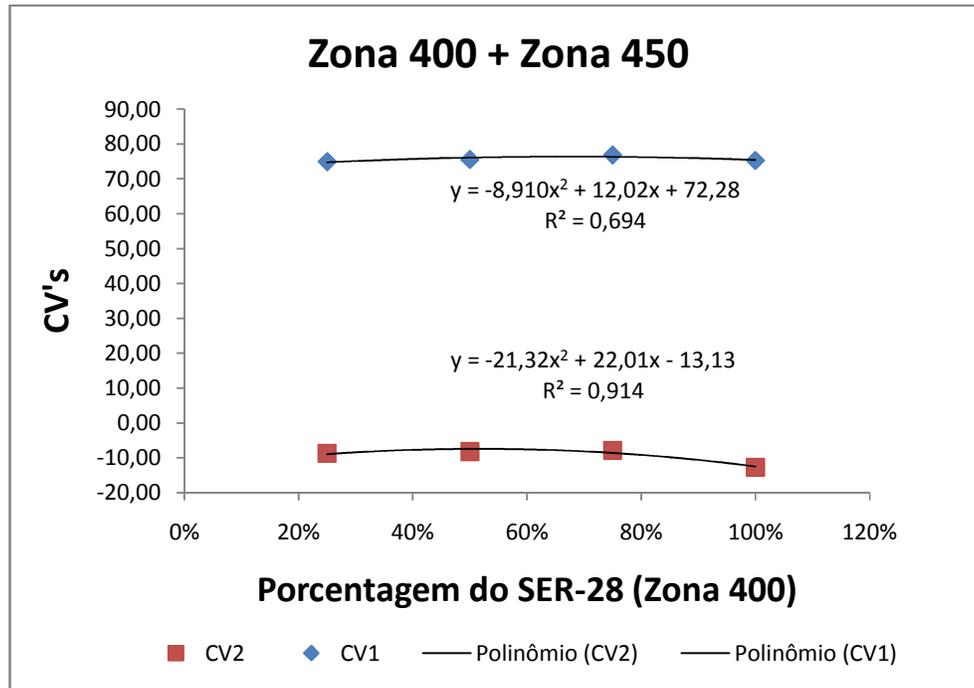
Também foram construídas curvas para as misturas das zonas 400 com 450, no propósito de identificar a melhor função, o modelo matemático e a equação da reta para cada grupo de misturas. Os gráficos obtidos estão representados nas Figuras 5.9, 5.10 e 5.11, em que a Figura 5.9 representa as misturas feitas para o poço SER-02 (Zona 400) em conjunto com o SER-09 (Zona 450), a Figura 5.10 é referente às misturas do poço SER-14 (Zona 400) mais o SER-09 e a Figura 5.11 estão apresentados os resultados para as misturas do poço SER-28 (Zona 400) combinada com o SER-09.

Figura 5.9 – Gráfico para as misturas do poço SER-02 combinado com o SER-09.

Fonte: Autor, 2016

Figura 5.10 – Gráfico para as misturas do poço SER-14 combinado com o SER-09.

Fonte: Autor, 2016

Figura 5.11 – Gráfico para as misturas do poço SER-28 combinado com o SER-09.

Fonte: Autor, 2016

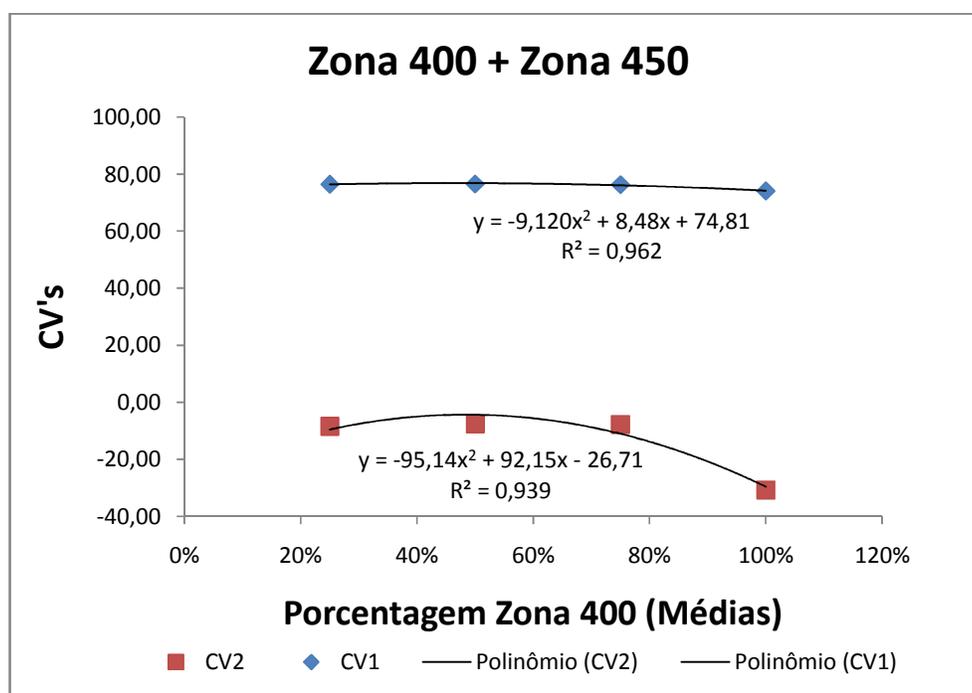
Para as misturas das zonas 400/450 a função que melhor representou a curvas das misturas também foi a CV2, a qual apresentou coeficientes de determinação (R^2) mais próximos de 1, na aplicação do modelo matemático polinomial de ordem 2. A exceção foi a mistura do poço SER-02 na qual a função CV1 apresentou um R^2 maior que o obtido para o CV2, com o mesmo modelo aplicado para ambas.

A média dos resultados obtidos para as misturas da zona 400/450 também foi analisada. O efeito ocorrido para as médias da mistura das amostras da combinação da zona 400/600 também foi observada para a combinação da 400/450, onde a função CV2 se manteve com um coeficiente de determinação praticamente constante e a CV1 apresentou um R^2 melhor ajustado que nos gráficos individuais. Os resultados das funções obtidas a partir da média dos 3 poços da zona 400 combinado com a zona 450 estão apresentados na Tabela 5.9 e na Figura 5.12 observa-se o gráfico e as equações da reta para o modelo matemático que mais se adequou.

Tabela 5.9 – Média dos resultados de CV1 e CV2 para a mistura da zona 400/450.

Média das amostras da mistura das zonas 400/450			
Zona 400 (%)	Zona 450 (%)	CV1	CV2
25	75	76,46	-8,54
50	50	76,52	-7,69
75	25	76,31	-7,86
100	0	74,09	-30,80

Fonte: Autor, 2016

Figura 5.12 – Gráfico para as médias das misturas dos poços da zona 400/450.

Fonte: Autor, 2016

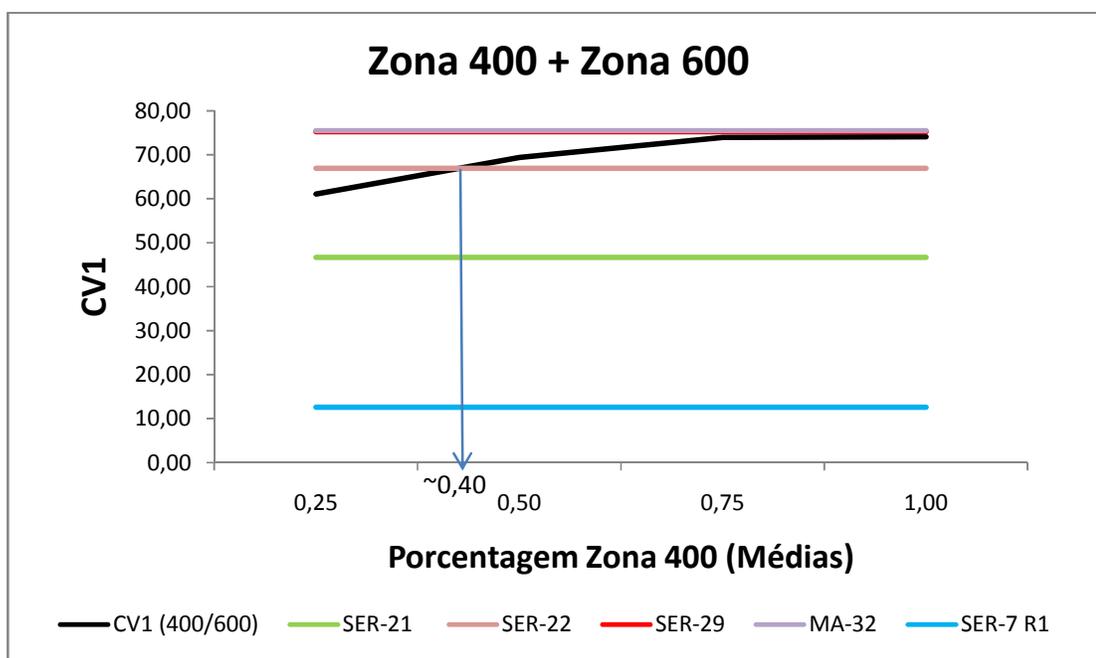
5.5 – Resultados dos Testes em Amostras Reais

O campo em estudo possui poços que produzem nas duas combinações de zonas estudadas (combinação 400/600 e 400/450) e para os testes em amostras reais foram coletadas 12 amostras, sendo 7 amostras em poços que produzem simultaneamente nas zonas 400 e 600 e 5 amostras que produzem na zona 400 combinada com a 450. As amostras passaram pelo mesmo procedimento que as anteriores, foram analisadas por cromatografia de íons e com seus resultados calculados as funções CV1 e CV2.

Como no experimento com as misturas, nos resultados das médias das combinações das zonas a função CV1 foi a que melhor se adequou na representação do gráfico das proporções, esta foi adotada para aplicação nas amostras reais coletadas no Campo Serra.

Após os cálculos das funções CV1 para as amostras coletadas nos poços com produção combinada, os resultados foram plotados nos gráficos da média das misturas obtido na etapa anterior e traçado uma linha paralela a fim de observar se há intersecção com a curva possibilitando assim a estimativa da porcentagem da influência das zonas. Na Figura 5.13 estão representados os resultados para as amostras referentes à combinação de zonas 400/600.

Figura 5.13 – Gráfico para os poços produtores em zonas combinadas (400/600).



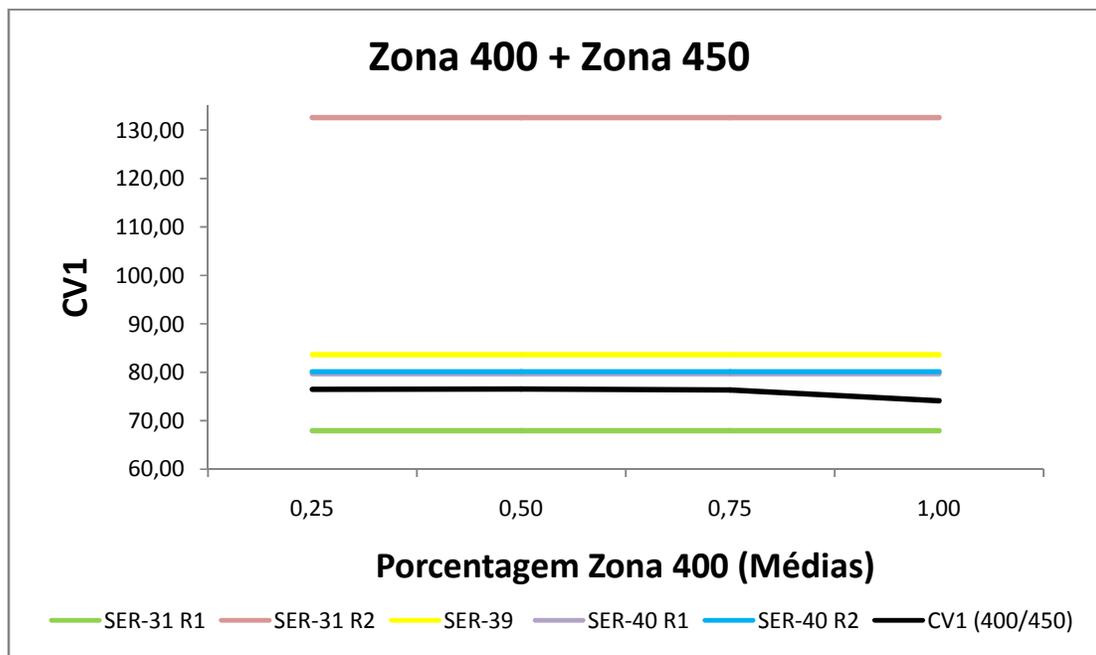
Fonte: Autor, 2016

Pode-se observar no gráfico da Figura 5.13 que os resultados dos poços SER-29, MA-32 e SER-22 ficaram bem próximos a linha da função, sendo assim pode-se inferir que nesses poços haja uma maior contribuição da zona 400 em relação à zona 600. Como a linha do poço SER-22 cruza a linha da função CV1 (linha preta), pode-se estimar ainda quanto é essa contribuição de cada zona nesse poço (aproximadamente 40% de contribuição).

Dois poços foram retirados do gráfico por apresentarem resultados negativos para o CV1, ficando assim muito distante da linha da função, esse fato pode ser atribuído a uma possível maior contribuição da zona 600.

As cinco amostras de poços que produzem simultaneamente nas zonas 400 e 450 também foram plotados no gráfico (Figura 5.14) que representa a média das misturas 400/450.

Figura 5.14 – Gráfico para os poços produtores em zonas combinadas (400/450).



No gráfico dos poços da combinação 400/450, não foi possível observar intersecção entre as linhas das amostras e a da função CV1. Este fato pode ser atribuído ao fato das duas zonas (400 e 450) serem muito próximas e possuírem características similares. O poço SER-31 R2 foi o que se posicionou mais distante das demais amostras, assim pode-se supor que esse poço esteja sofrendo uma maior influência da zona 450 já que a função representa as proporções da zona 400.

CAPÍTULO 6:

Conclusões

6. Conclusões

Nesse capítulo serão apresentadas as conclusões obtidas tanto na validação da metodologia quanto nos testes de identificação da contribuição das zonas no volume de água produzida.

A técnica escolhida para a quantificação dos analitos se mostrou precisa, linear e com boa seletividade. Sendo assim a cromatografia de íons pode ser considerada uma boa técnica para a caracterização de água produzida, podendo ser ainda considerada econômica e de resposta rápida tendo em vista a possibilidade de análise de cátions e ânions simultaneamente.

Em relação ao teste da aplicabilidade da função discriminante obtida, esta se mostrou ainda usual, sendo capaz de discriminar as zonas estudadas. Essa ferramenta estatística vem se mostrando eficiente no estudo de água produzida.

A partir dos experimentos com misturas de amostras de água produzida de zonas individuais, foi possível obter modelos matemáticos que caracterizem a contribuição das zonas nas misturas. Foi possível concluir ainda, que o modelo matemático que mais se ajustou ao comportamento dessas misturas é o polinomial de ordem 2 e para os poços da zona 400 individualmente a função CV2 foi a que obteve o melhor coeficiente de determinação (R^2). Entretanto quando utilizando a média dos resultados obtidos nos cálculos das misturas a função CV1 apresentou um R^2 melhor que a função CV2. Mesmo assim, a função CV2 pode ser considerada aplicável, pois apresentou um R^2 maior que 0,93.

Nos testes em amostras reais de poços que produzem em duas zonas ao mesmo tempo, a ferramenta gráfica obtida no experimento com misturas se mostrou usual, possibilitando a estimativa da porcentagem de contribuição da zona 400 nas amostras combinadas 400/600. Já na amostras combinadas 400/450 a estimativa não foi tão eficiente quanto à da combinação 400/600 devidos às características da zona 450 ser muito semelhante à da zona 400, necessitado assim de um estudo ainda mais aprofundado em relação a essas duas zonas.

Por fim é possível concluir que o presente trabalho alcançou o seu objetivo que foi o de obter ferramentas que venham a auxiliar na estimativa da contribuição de zonas em poços que produzem em zonas combinadas no Campo de Serra, podendo auxiliar nas tomadas de decisões acerca da produção no campo.

Referências Bibliográficas

Referências Bibliográficas

AHMADUM, F. R. PENDASHTEH, A. ADBULLAH L. C., BIAK, D. R. A. MADAENI, S. S. ABIDIN, Z. Z. **Review of Technologies For Oil And Gas Produced Water Treatment.** Journal of Hazard Materials. 170 (2009), p. 530–551

ANDRADE, J. C.; CÉSAR, J.; DE PAOLI, M. A. **A Determinação da Densidade de Sólidos e Líquidos.** Chemkeys – Liberdade para aprender, p 1-8, 2004. Disponível em: <http://objetoseducacionais2.mec.gov.br/bitstream/handle/mec/11544/article1.pdf?sequence=3>. Acesso em 10 de outubro de 2015.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BICOMBUSTÍVEL. **Anuário Estatístico Brasileiro do Petróleo, Gás Natural e Bicombustíveis 2015.** Disponível em: < <http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 10 de Junho de 2015.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BICOMBUSTÍVEL. **Bacia do Ceará.** Disponível em: <<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 12 de junho de 2013.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BICOMBUSTÍVEL. **Sumário Executivo do Campo de Serra.** 2004. Disponível em<<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 10 de setembro de 2013.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BICOMBUSTÍVEL. **Sumário Executivo do Campo de Xaréu.** 2013. Disponível em<<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 10 de setembro de 2013.

ANP - AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BICOMBUSTÍVEL. **Superintendência de Promoção de Licitações. Seminário Técnico-Ambiental: 5ª Rodada de Licitações.** Disponível em<<http://www.anp.gov.br>> Acesso em: 19 de novembro de 2015.

ANVISA. **Guia para Qualidade em Química Analítica – Uma Assistência à Habilitação.** Séries Temáticas – Habilitação 1. 76 p. Brasília, SENAI/DN, 2005.

APHA - (AMERICAN PUBLIC HEALTH ASSOCIATION). **Standard methods for the examination of water and wastewater**. 21. ed. Washington; Estados Unidos: Editora APHA – American Public Health Association, 2005, p.1193

BARROS JÚNIOR, L. M. **Biosorção de Metais Pesados Presentes em Água de Produção da Indústria de Petróleo**. 2001. 134f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Programa de Pós Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2001. Disponível em: WWW.anp.gov.br/.../Laerte-de-Medeiro-Barros-Júnior_PRH14_UFRN_M.pdf. Acesso em 20 de Março de 2014.

BAYATI, F.; SHAYEGAN, J.; NOORJAHAN, A. **Treatment of oilfield produced water by dissolved air precipitation/solvent sublation**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 80, n. 1, p. 26-31, 2011.

CARVALHO, P. C. A. P. **Caracterização de Água Produzida na Indústria de Petróleo para Fins de Descarte e Otimização do Processo de Separação Óleo/Água**. 2011, 122f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Engenharia Química). Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2011.

CAVALCANTE, I. N.; PARENTE, R. C.; VIANA, N. O.; SABADIA, J. A. B.; DIAS, F. W. C. **Qualidade das Águas Subterrâneas na Bacia Sedimentar de Iguatu – Área Piloto Iguatu E Quixelô, Estado do Ceará-CE**. XIII Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. 2004. Disponível em: <<http://aguassubterraneas.abas.org/asubterraneas/article>> Acesso em 10 de novembro de 2015.

CINTRA, A. T. F. **Entrada Atmosférica de Nutrientes e Poluentes em um Ecossistema Florestal Urbano, Maciço de Pedra Branca – RJ**. 2004. 133f. Dissertação (Mestrado em Química) – Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2004. Disponível em: <<http://www.maxwell.vrac.puc-rio.br>> Acesso em: 23 de outubro de 2015.

CONAMA - CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – (BRASIL). **Resolução nº 357, de 17 de março de 2005**. Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/port/conama>>. Acesso em: 17 de Abril de 2015.

CONDÉ, V.C.; LANA, C.C.; PESSOA NETO, O.C.; ROESNER, E.H.; MORAIS NETO, J.M.; DUTRA, D.C. 2007. **Bacia do Ceará**. In: B. Geoci. Petrobras, Rio de Janeiro, v. 15, n.2, p. 347-355, maio/nov. 2007.

COSULTCHI, A. et al. **A method for aquifer identification in petroleum reservoirs: A case study of Puerto Ceiba oilfield**. Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 94, p. 55-65, 2012.

DANTAS, A. S. **Análise de Sedimento de Fundo: Uma amostragem Representativa do Estuário Potengi/RN**. 2009. 114f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009. Disponível em: <<http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/123456789/17618/1/AeciaSD.pdf>>. Acesso em: 10 abril de 2015.

DAVIDSON, D.J., ANDREWS, J., PAULY, D., 2014. **The effort factor: evaluating the increasing marginal impact of resource extraction over time**. Global Environmental Change. 25, 63–68.

DOQ-CGCRE, INMETRO. 008. Orientações sobre validação de métodos de ensaios químicos, p. 1-19, 2011. Disponível em: <http://www.inmetro.gov.br/Sidoq/Arquivos/CGCRE/DOQ/DOQ-CGCRE-8_03.pdf>. Acesso em: 20 Set. 2014.

EPA – Environmental Protection Agency – Método 3015A -

FEITOSA, F. A. C.; FILHO, J. M.; FEITOSA, E. C.; e DEMETRIO, J. G. A. (Coordenadores). **Hidrogeologia: conceitos e aplicações**. Rio de Janeiro: CPRM - LABHID, 3 Ed, 812p, 2008.

FIGUEREDO, K. S. L. **Desenvolvimento e Teste de um Modelo Estatístico de Identificação das Proporções de Água Produzida em Zonas de Produção de um Campo Maduro de Petróleo**. 2013, 120f. Tese de Doutorado (Doutorado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2013.

FIGUEREDO, K. S. L. **Estudo da Água Produzida em Diferentes Zonas de Produção de Petróleo, Utilizando a Hidroquímica e a Análise Estatística de Parâmetros Químicos.** 2010, 123f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Química). Departamento de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal/RN, 2010.

FIGUEREDO, K. S. L. HUITLE, C. A. M. TEIXEIRA, A. B. R. PINHO, A. L. S. VIVACQUA, C. A. SILVA, D. R. **Study of Produced Water Using Hydrochemistry and Multivariate Statistics in Different Production Zones of Mature Fields in the Potiguar Basin – Brazil.** Journal of Petroleum Science and Engineering n° 116 (2014) 109-114.

FILHO, J. D. S.; JÚNIOR, M. G. B.; JÚNIOR, E. C. R. **Gestão de Recursos Hídricos Subterrâneos em Áreas de Atuação da Petrobras na Bacia Potiguar, Estados do Rio Grande do Norte e Ceará, Brasil.** XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Natal/RN. 2008 Disponível em: < <http://aguassubterraneas.abas.org> >

GARBADO, I. T. **Caracterização Química e Toxicológica da Água Produzida Descartada em Plataformas de Óleo e Gás na Costa Brasileira e seu Comportamento Dispersivo no Mar.** 2007. 226f. Tese (Doutorado em Química) – Programa de Pós Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007. Disponível em: <btdt.bczm.ufrn.br/tesesimplificado/tde_busca/processaArquivo.pdf>. Acesso em: 10 de Ago de 2010.

GAUTO, M. A.; **Petróleo S.A. Exploração, Produção, Refino e Derivados.** 1ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Ciência Moderna, 2011.

GOMES, A. P. P. **Gestão Ambiental da Água Produzida na Indústria de Petróleo: Melhores Práticas e Experiências Internacionais.** 2014, 120f. Dissertação de Mestrado (Mestrado em Planejamento Energético). Programa de Pós-Graduação em Planejamento Energético. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

GUSHIKEN, M. T., SIQUEIRA, J. B., **Características Gerais dos Projetos de Injeção de Vapor nos Reservatórios Produtores de Petróleo da Formação Açú na Bacia Potiguar.** XV Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas. Natal/RN. 2008.

HAIR JR, J. F.; BLACK, W. C.; BABIN, B. J.; ANDERSON, R. E. AND TATHLAM, R. L. **Análise Multivariada de dados**, 6ª Ed. Porto Alegre, Editora Bookman. 2009, 688p. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books>>

HILÁRIO, L. S. **Validação de Metodologia para Determinação de Teores de Enxofre em Petróleo pela Técnica de Fluorescência no Ultravioleta**. 2015. 90f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2015.

HOEHNE, L.; SANTOS, F. S.; STULP, S.; TISCHER, J. S.; SCHNEIDER, F. A. **Avaliação das técnicas de determinação de nitrogênio por cromatografia iônica (IC) e por teor de nitrogênio total (TN) por quimiluminescência**. Tecno-lógica, v. 20, n. 1, p. 09-13, 2016.

JOHNSON, R. A. and WICHERN, D. W. **Applied Multivariate Statistical Analysis**. 6ª Ed. Prentice Hall, Upper Saddle River, New Jersey. 2007.

LI, QINGXIN; KANG, CONGBAO; ZHANG, CHANGKAI. **Waste water produced from an oilfield and continuous treatment with an oil-degrading bacterium**. Process Biochemistry, v. 40, n. 2, p. 873-877, 2005.

LIRA, D. C. **Desenvolvimento de uma metodologia para caracterização de amostras de sedimento (Rio Jundiá/RN)**. 2008. 150f. Dissertação (Mestrado em Química) – Programa de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: <<http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/123456789/17605/1/DeboraCLpdf.pdf>> Acesso em: 10 abril de 2015.

LOPEZ-RUIZ, B. **Advances in the determination of inorganic anions by ion chromatography**. Journal of Chromatography A, v. 881, n. 1, p. 607-627, 2000.

MARIANO, J.B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2005.

MONTEIRO, L. R.; GONÇALVES, C.; COTRIM, M. B.; PORFÍRIO, D. M.; PIRES, M. A. F. **Caracterização iônica de águas salinas e salobras por cromatografia de íons**. Oceanografia e Políticas Públicas. Santos, São Paulo, 2011.

MORAIS NETO, J. M.; PESSOA NETO, O. C. P.; LANA, C. C.; ZALÁN, P. V. **Bacias Sedimentares Brasileiras: Bacia do Ceará**. Fundação Paleontológica Phoenix, Aracaju-SE. n.º. 57, Ano 5 p. 1-6. 2003. Disponível em: <http://www.phoenix.org.br/Phoenix57_Set03>.

MORENO, C. L. VIEIRA, I. URBANO, A. M. **Validation of in Ion Chromatographic method for the quantification of anions in water**. Desalination 261, p, 111-116, 2010.

MOTTA, A. R. P. BORGES, C. P. KIPERSTOK, A. ESQUERRE, K. P. ARAUJO, P. M. BRANCO, L. P. N. **Tratamento de Água Produzida de Petróleo para Remoção de Óleo por Processos de Separação por Membrana: Revisão**. Eng. Sanit Ambient. V 18 n.1. jan-mar-2013, p. 15-26.

OGP, 2015. Environmental Performance Indicators. International Associations of Oil & And Gas Producers. Report n. 2014e, 84p.

PARENTE, P. F.; LIMA NETO, F. F.; LANDAU, L. **Análises Físico-químicas da Água de Formação e a Biodegradação do Petróleo**. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE P&D EM PETRÓLEO E GÁS, 3, 2005, Salvador-BA: IBP - Instituto Brasileiro de Petróleo, Gás e Bicomustíveis, 2005. Disponível em: <<http://www.portalabpg.org.br/PDPetro>>. Acesso em 15 de Jun de 2015.

RAEESI, M.; MORADZADEH, A.; ARDEJANI, F. D.; RAHIMI, M. **Classification and identification of hydrocarbon reservoir lithofacies and their heterogeneity using seismic attributes, logs data and artificial neural networks**. Journal of Petroleum Science and engineering, v. 82, p. 151-165, 2012.

RAMALHO, A. M. Z. **Estudo de reatores Eletroquímicos para Remoção de Cu²⁺, Zn²⁺, Fenol e BTEX em Água Produzida**. 2008. 81f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2008. Disponível em: <www.dominiopublico.gov.br/pesquisa/PesquisaObraForm.pdf>. Acesso em 09 de Ago de 2013.

REYNOLDS, R. R. KIKER, R. D. **Produced Water and Associated Issues. A Manual For of Independent Operator**, 2003. Oklahoma Geological Survey Open-File Report 6-2003. Disponível em: http://www.ogs.ou.edu/PTTC/pwm/produced_water.pdf

RIBEIRO, F. A. L. FERREIRA, M. M. C. MORANO, S. C. SILVA, L. R. SCHNEIDER, R.P. **Planilha de Validação: Uma Nova Ferramenta para Estimar Figuras de Mérito na Validação de Métodos Analíticos Univariados**. Quim. Nova, Vol. 31 n° 1, 164-171, 2008.

RIBEIRO, F. A. L. MANTOVANI, G. A. POPPI, R. J. ROSÁRIO, F. F. BEZERRA, M. C. M. BASTOS, A. L. M. MELO, V.L.A. **PCA: Uma Ferramenta para Identificação de Traçadores Químicos para Água de Formação e Água de Injeção Associadas à Produção de Petróleo**. Química Nova, vol. 36, n° 9, 1281-1287, 2013.

ROSA, A. H.; FRACETO, L. F.; MOSCHINI-CARLOS, V. **Meio Ambiente e Sustentabilidade**. 1ª Ed. Porto Alegre, Bookman, 2012. p.31. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books>> Acesso em: 11 de dezembro de 2015.

ROSA, A. J; CARVALHO, R. S; XAVIER, J. A. D. **Engenharia de Reservatório de Petróleo**. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2006.

SENA, S. F. M. **Estudo Hidroquímico da Água Produzida de um Determinado Campo de Petróleo da Bacia Potiguar**. 2011. 126f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Programa de Pós Graduação em Ciência e Engenharia de Petróleo, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

SHPINER, R.; VATHI, S.; STUCKEY, D. C. **Treatment of oil well “produced water” by waste stabilization ponds: removal of heavy metals**. Water research, v. 43, n. 17, p. 4258-4268, 2009.

SILVA, A. P. ALVES, M. C. C. **Como Iniciar a Validação de Métodos Analíticos**. In: Congresso e Feira da Qualidade em Metrologia, 2006, São Paulo - SP: *Rede Metrológica do Estado de São Paulo – REMESP*, p. 8-15. Disponível em: <www.grupocalibracao.com.br/download.aspx>. Acesso em 20 de Jun de 2014.

SILVA, C. R. R. **Água Produzida na Extração de Petróleo**. 2000. 27f. Monografia (Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais na Indústria) – Departamento

de Hidráulica e Saneamento, Escola Politécnica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2000. Disponível em: <http://www.teclim.ufba.br/site/material_online/monografias.pdf>. Acesso em 15 de outubro de 2015.

SINGH, K. P.; MALIK, A.; MOHAN, D.; SINHA, S. **Multivariate statistical techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality of Gomti River (India)—a case study**. *Water research*, v. 38, n. 18, p. 3980-3992, 2004.

SOARES, U. M.; ROSSETTI, E. L.; CASSAB, R. C. T. 2003. **Bacias Sedimentares Brasileiras: Bacia Potiguar**. Fundação Paleontológica Phoenix, Aracaju-SE. Ano 5, v. 56, p. 1-9. Disponível em: <http://www.phoenix.org.br/Phoenix56_Ago03.htm>.

TANG, H.; WHITE, C. D. **Multivariate statistical log log-facies classification on a shallow marine reservoir**. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, v. 61, n. 2, p. 88-93, 2008.

TELLEZ, G.T., NIRMALAKHANDAN, N., GARDEA-TORRESDEY, J.L., 1995. **Evaluation of biokinetic coefficients in degradation of oil-field produced water under varying salt concentrations**. *Water Research* 29 (7), 1711–1718.

THOMAS, J. E.; **Fundamentos de Engenharia de Petróleo**. 2ª Ed. Rio de Janeiro: Editora Interciência, 2004

VIRGILLITO, S. B. **Estatística aplicada**. 3ª Ed. 590 p. São Paulo: Editora Edicon, 2006.

WANG, X.; GOUAL, L.; COLBERG, P.J.S. 2012. **Characterization and treatment of dissolved organic matter from oilfield produced waters**. *Journal of Hazardous Materials*, 217-218: pp. 164-170

WUNDERLIN, D.A., DIAZ, M.P., AME, M.V., PESCE, S.F., HUED, A.C., BISTONI, M.A., 2001. **Pattern recognition techniques for the evaluation of spatial and temporal variations in water quality. A case study: Suquia river basin (Cordoba Argentina)**. *Water Research*. 35, 2881–2894.

ZHENG, J., CHEN, B., THANYAMANTA, W., HAWBOLDT, K., ZHANG, B., & LIU, B. 2016. **Offshore produced water management: A review of current practice and challenges in harsh/Arctic environments**. *Marine pollution bulletin*. 104, 7-19.