

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA HIDRÁULICA E AMBIENTAL
PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA CIVIL-SANEAMENTO AMBIENTAL**

ANA KÁTIA DE SOUSA BRAZ

**CARACTERIZAÇÃO DE ÁGUAS PRODUZIDAS PROVENIENTES DE
PLATAFORMAS MARÍTIMAS DA BACIA DO CEARÁ**

FORTALEZA

2014

ANA KÁTIA DE SOUSA BRAZ

**CARACTERIZAÇÃO DE ÁGUAS PRODUZIDAS PROVENIENTES DE
PLATAFORMAS MARÍTIMAS DA BACIA DO CEARÁ**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração – Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento

FORTALEZA

2014

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Pós-Graduação em Engenharia - BPGE

-
- B839c Braz, Ana Kátia de Sousa.
Caracterização de águas produzidas provenientes de plataformas marítimas da bacia do Ceará /
Ana Kátia de Sousa Braz. – 2014.
135 f. : il. color., enc. ; 30 cm.
- Dissertação (mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Departamento
de Engenharia Hidráulica e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil:
Saneamento Ambiental, Fortaleza, 2014.
Área de Concentração: Saneamento Ambiental.
Orientação: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento.
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Belmino Romero.
1. Saneamento. 2. Corrosão. 3. Água produzida. I. Título.

CDD 628

ANA KÁTIA DE SOUSA BRAZ

**CARACTERIZAÇÃO DE ÁGUAS PRODUZIDAS PROVENIENTES DE
PLATAFORMAS MARÍTIMAS DA BACIA DO CEARÁ**

Dissertação submetida à Coordenação do Curso de Pós
Graduação em Engenharia Civil, Área de Concentração
– Saneamento Ambiental, da Universidade Federal do
Ceará, como requisito parcial para obtenção do grau de
Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Ronaldo Ferreira Nascimento

Dissertação aprovada em: 30, 04, 2014

BANCA EXAMINADORA



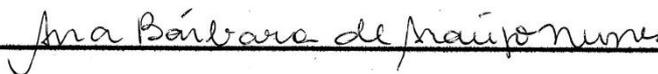
Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento (Orientador)

Universidade Federal do Ceará-UFC



Prof. Livre Docente Francisco Belmino Romero

Universidade Federal do Ceará-UFC



Prof. Dra. Ana Bárbara de Araújo Nunes

Universidade Federal do Ceará-UFC

Dedico a minha mãe Antônia, ao meu pai Paulo e aos meus irmãos Charles, Paulinho e Dalton, que sempre estiverem presentes em todos os momentos tristes ou alegres, repassando sabedoria, compartilhando amor e ensinando conhecimento de vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Senhor Jesus, pela oportunidade que me foi concedida para realizar este curso, a despeito dos difíceis obstáculos que tive de superar, com força, fé e determinação.

Agradeço a Antônia, minha mãe, pelo seu amor, dedicação e sacrifício ao decorrer dos meus estudos. Ao meu pai, Paulo Braz, pelo apoio incondicional e também aos meus irmãos Charles, Paulinho e Dalton pelos choros, risadas, conselhos, críticas, enfim, por tudo, vocês são meus amores.

Aos meus parentes e amigos que de alguma forma contribuíram para meu êxito acadêmico e profissional, compreendendo minha ausência e me dando apoio e incentivo. Em especial às amigas Katiúcia e Renata, amigas em todos os momentos.

Agradeço ao meu orientador prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento que sempre procurou conduzir meu trabalho com paciência e dedicação. E ao meu co-orientador Ari Clecius Alves de Lima, que nunca permitiu que as dificuldades do processo de criação atingissem ou modificassem o nosso entusiasmo, propósito e objetivos durante toda esta jornada.

Aos professores do Departamento de Química, da Universidade Federal do Ceará, pelos conhecimentos compartilhados. Em especial, ao professor Belmino Romero, pelas orientações e conselhos prestados pela minha vida acadêmica.

Aos professores do curso de Mestrado em Engenharia Civil, do Departamento de Engenharia Hidráulica e Ambiental (DEHA), da Universidade Federal do Ceará, pelos conhecimentos compartilhados e também por generosas acolhidas durante todo o curso. Em especial a professora Ana Bárbara de Araújo Nunes por ter aceitado contribuir com meu trabalho.

A todos os colegas do LAT (Laboratório de Análises de Traços). Em especial aos amigos Diego, Giselle e Gadelha pelo apoio e pelos conhecimentos compartilhados.

A equipe do laboratório LANAGUA (Laboratório Núcleo de Água) pela realização de algumas análises realizadas. Em especial, a Nataniela, sempre prestativa nos momentos mais precisos.

Aos queridos colegas de trabalho: Sandra, Elis Cristina, Ana Paula, Paulo Henrique, Socorro, Nádia Aline e Gilda, pela imensurável ajuda durante essa jornada.

Muito Obrigada!

“Estava orando a Deus e questioneei o porquê de muitas coisas terem acontecido, ou não terem acontecido em minha vida, e o porquê em me sentir em muitos momentos tão triste e sozinha. Mas, agora, olhando para trás posso perceber que Deus faz as coisas na hora certa e que ele não falha...!”

(Autor desconhecido)

RESUMO

Nesse trabalho, foram caracterizadas 238 amostras de água produzida, oriundas de quatro campos de produção diferentes, todos provenientes de campos marítimos da bacia do Ceará, denominados campo de produção A, campo de produção B, campo de produção C e campo de produção D. Foram determinados, os ânions (Acetato, Cloreto, Formiato, Sulfato) utilizando-se a cromatografia de íons; exceto, para o ânion Bicarbonato que foi determinado utilizando-se a titulação potenciométrica. E, os cátions (Bário, Cálcio, Estrôncio, Ferro Total, Lítio, Magnésio, Potássio, Sódio) utilizando-se a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente. Para tratamento estatístico, utilizou-se como ferramenta, a PCA (análise de componentes principais) e a HCA (análise de agrupamento hierárquico). Na avaliação da qualidade dos dados, utilizou-se o balanço iônico. Para visualização dos resultados, utilizou-se o gráfico boxplot, onde se pode observar que o campo de produção A, seguido do campo de produção B, possuem tendência à corrosão e à incrustação, respectivamente. Como também, o campo de produção D que apresentou propensão à corrosão, mas em menor escala.

Vale salientar a necessidade de uma caracterização individual das amostras, para conhecimento dos principais constituintes existentes. Pois, esses constituintes podem acarretar elevados custos na manutenção do processo produtivo da indústria petrolífera; devido, a corrosão do tipo pite, que promove a modificação da aparência e estrutura dos aços inoxidáveis, muito utilizados na indústria petrolífera; e, as incrustações, que tendem a se depositar nas paredes das tubulações, que podem causar problemas como perda de pressão, diminuição do escoamento da produção e aumento no consumo de energia.

Palavras-chave: Água Produzida, Caracterização, Reinjeção, ICP-OES, IC, Titulação potenciométrica, Incrustação, Corrosão.

ABSTRACT

In this work, were characterized 238 produced water samples from four different production fields, all taken from the maritime fields of Ceará basin, called production field A, field production B, production field C and production field D. Were determined, the anions (acetate, chloride, Sulphate, Formate) using ion chromatography; except, the Bicarbonate anion that was determined using potentiometric titration. And, the cations (calcium, strontium, Barium, iron total, lithium, magnesium, potassium, sodium) using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. For statistical treatment, it was used as a tool, the PCA (principal component analysis) and the HCA (hierarchical cluster analysis). In assessing the quality of data, we used the Ionic balance. For visualization of results, we used the boxplot chart, where you can observe that the production field A, followed by the production field B, have a tendency to corrosion and incrustation, respectively. As well, the production field D presented prone to corrosion but on a smaller scale.

Valley to note the need for individual characterization of the samples, to knowledge of the main existing constituents. For these constituents can lead to high costs in maintaining the productive process of the oil industry; due the corrosion pitting type, which promotes change the look and structure of stainless steel, widely used in the petroleum industry; and the scales which tend to deposit on the walls of the pipes, which may cause issues like pressure loss, decreased flow of production and an increase in power consumption.

Keywords: Produced Water, Characterization, Reinjection, ICP-OES, IC, Potentiometric Titration, Scale, Corrosion

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema simples de um reservatório	22
Figura 2 - Exemplo de um dendograma	37
Figura 3 - Localização da bacia do Ceará	38
Figura 4 - Localização das sub-bacia do Ceará	39
Figura 5 - Localização dos campos produtores da sub-bacia de Mundaú	41
Figura 6 - Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado	53
Figura 7 - Cromatógrafo de ions	55
Figura 8 - Esquema de um eletrodo de vidro, utilizado para medir pH	57
Figura 9 - Titulador potenciométrico automático	58
Figura 10 - Estimativas dos autovalores e das contribuições percentuais	65
Figura 11- A) Representação das variáveis no plano fatorial; B) Representação dos indivíduos.	69
Figura 12 - Representação dos indivíduos ilustrando os agrupamentos formados em bidimensional	71
Figura 13 - Representação dos indivíduos ilustrando os agrupamentos formados em tridimensional	72
Figura 14 - Dendograma dos grupos distribuídas em relação às distâncias euclidianas	74
Figura 15 - Dendograma dos grupos utilizando método de Ward distribuídas em relação às distâncias euclidianas	76
Figura 16 - Ampliação de uma parte do Grupo II referente ao dendograma do HCA	77
Figura 17 - PCA biplot preditivos centralizados, amostras de água produzida em escala	79
Figura 18 - PCA pontos preditivos centralizados, amostras de água produzida em escala	81
Figura 19 - PCA eixos preditivos centralizados, amostras de água produzida em escala	81
Figura 20 - Variabilidade do Acetato (mg/L) na composição de água produzida	87
Figura 21- Variabilidade do Bicarbonato (mg/L) na composição de água produzida	89
Figura 22 - Variabilidade do Brometo (mg/L) na composição de água produzida	90
Figura 23 - Variabilidade do Cloreto (mg/L) na composição da água produzida	92
Figura 24 - Variabilidade do Formiato (mg/L) na composição de água produzida	93
Figura 25 - Variabilidade do Sulfato (mg/L) na composição de água produzida	94
Figura 26 - Variabilidade do Bário (mg/L) na composição de água produzida	98
Figura 27 - Variabilidade do Cálcio (mg/L) na composição de água produzida	99

Figura 28 - Variabilidade do Estrôncio (mg/L) na composição de água produzida	101
Figura 29 - Variabilidade do Ferro Total (mg/L) na composição de água produzida	102
Figura 30 - Variabilidade do Lítio (mg/L) na composição de água produzida	103
Figura 31 - Variabilidade do Magnésio (mg/L) na composição de água produzida	104
Figura 32 - Variabilidade do Potássio (mg/L) na composição de água produzida	105
Figura 33 - Variabilidade do Sódio (mg/L) na composição de água produzida	106
Quadro 1 - Cálculo de erro para análise de íons maiores	30

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Constituintes da água do mar e água produzida, e suas concentrações	25
Tabela 2 - Quantidade de poços por campo de produção e amostras por poços, com respectiva data de coleta, sendo: "LETRA"- campo de produção, "NÚMERO" - tipos diferentes de poços produtores e "_NÚMERO" - diferentes coletas do respectivo poço.	43
Tabela 3 - Códigos das variáveis utilizadas para análise multivariada	50
Tabela 4 - Técnicas analíticas e limite de detecção dos parâmetros estudados	51
Tabela 5 - Parâmetros instrumentais para medidas no ICP-OES	53
Tabela 6 - Erro do balanço iônico para os campos de produção A, B, C e D	63
Tabela 7 - Estimativas dos autovetores	66
Tabela 8 - Erro relativo entre valores atuais e de predição para variável Cloreto e Formiato para o campo de produção A	82
Tabela 9 - Resultados dos ânions e cátions, em mg/L, para o campo de produção A	84
Tabela 10 - Resultados dos ânions e cátions, em mg/L, para o campo de produção B	84
Tabela 11 - Resultados dos ânions e cátions, em mg/L, para o campo de produção C	85
Tabela 12 - Resultados dos ânions e cátions, em mg/L, para o campo de produção D	85
Tabela 13 - Concentrações de Acetato (mg/L) nos campos produtores	86
Tabela 14 - Concentrações de Bicarbonato (mg/L) nos campos produtores	89
Tabela 15 - Concentrações de Brometo (mg/L) nos campos produtores	90
Tabela 16 - Concentrações de Cloreto (mg/L) nos campos produtores	91
Tabela 17 - Concentrações de Formiato (mg/L) nos campos produtores	93
Tabela 18 - Concentrações de Sulfato (mg/L) nos campos produtores	94
Tabela 19 - Concentrações de Bário (mg/L) nos campos produtores	98
Tabela 20 - Concentrações de Cálcio (mg/L) nos campos produtores	99
Tabela 21 - Concentrações de Estrôncio (mg/L) nos campos produtores	100
Tabela 22 - Concentrações de Ferro Total (mg/L) nos campos produtores	101
Tabela 23 - Concentrações de Lítio (mg/L) nos campos produtores	102
Tabela 24 - Concentrações de Magnésio (mg/L) nos campos produtores	104
Tabela 25 - Concentrações de Potássio (mg/L) nos campos produtores	105
Tabela 26 - Concentrações de Sódio (mg/L) nos campos produtores	106

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ANP - Agência Nacional de Petróleo Gás Natural e Biocombustíveis

APHA - American Public Health Association

CONAMA - Conselho Nacional do Meio Ambiente

DP - Desvio Padrão

ICP-OES - Espectroscopia de Emissão com Fonte de Plasma Indutivamente Acoplado

IC - Cromatografia de íons

pH - Potencial Hidrogeniônico

mg/L - Miligrama por Litro

meq/L - Miliequivalente por Litro

TOG - Teor de Óleos e Graxas

EPA - Environmental Protection Agency

HPA - Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos

HCA - Análise de Agrupamento Hierárquico

HCPC - Agrupamento Hierárquico em Componentes Principais

PCA - Análise de Componentes Principais

LD - Limite de Detecção

ppm - Partes por Milhão

ppb - Partes por Bilhão

mm³ - Milímetros Cúbicos

m - Metro

m³/d - Metro Cúbico por Dia

bbl/dia - Barris por Dia

boe/dia - Barris de Óleo Equivalente por Dia

km² - Quilômetro quadrado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	OBJETIVOS	19
2.1	Objetivos gerais	19
2.2	Objetivos específicos	19
3	ASPECTOS TEÓRICOS	20
3.1	A História do petróleo	20
3.2	Petróleo	22
3.3	Águas produzidas	23
3.3.1	<i>Composição</i>	24
3.3.2	<i>Compostos inorgânicos</i>	25
3.3.3	<i>Compostos orgânicos</i>	26
3.3.4	<i>Recuperação secundária</i>	26
3.4	Impactos ambientais e descarte de águas produzidas	27
3.5	Balanço iônico	29
3.6	Análise exploratória de dados	30
3.6.1	<i>Análise de componentes principais (PCA)</i>	32
3.6.2	<i>Análise de agrupamento</i>	33
3.6.2.1	<i>Análise de agrupamento hierárquica (HCA)</i>	34
4	MATERIAL E MÉTODOS	38
4.1	Área de estudo	38
4.1.1	<i>Bacia do Ceará</i>	38
4.1.2	<i>Estratigrafia e evolução tectono-sedimentar</i>	40
4.2	Metodologia de pesquisa	42
4.2.1	<i>Amostragem e preservação das amostras</i>	42
4.2.2	<i>Análise química</i>	50

4.2.3	<i>Descrição dos métodos analíticos</i>	52
4.2.3.1	Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente	52
4.2.3.1.1	Procedimento de análise para cátions	53
4.2.3.2	Análise por cromatografia de íons	54
4.2.3.2.1	Procedimento de análise para ânions	55
4.2.3.3	Potenciometria	56
4.2.3.3.1	Procedimento para análise do íon bicarbonato	58
4.2.4	<i>Cálculo para balanço iônico</i>	60
4.2.5	<i>Tratamento de dados</i>	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	62
5.1	Análise da qualidade dos resultados a partir do balanço iônico	62
5.2	Análise de componente principal (PCA)	64
5.3	Agrupamento hierárquico em componentes principais (HCPC)	70
5.4	Análise de agrupamento hierárquico (HCA)	75
5.4.1	<i>Interpretação de cada campo produtor através do PCA e HCPC</i>	78
5.5	Calibração biplot	78
5.6	Resultados da composição da água produzida	83
5.6.1	<i>Resultado de ânions</i>	86
5.6.2	<i>Resultado de metais</i>	97
6	CONCLUSÕES	107
7	RECOMENDAÇÕES FUTURAS	110
8	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	111
APÊNDICE A - GRUPOS DE AMOSTRAS IDENTIFICADOS A PARTIR DA ANÁLISE DE AGRUPAMENTO		118
APÊNDICE B – TABELA DOS PARÂMETROS QUÍMICOS DE ÂNIONS E CÁTIONS		120
APÊNDICE C – RESULTADOS DE ÂNIONS E CÁTIONS NO PERÍODO DE 2009 A 2012		121

**APÊNDICE D – GRÁFICOS DA PCA E HCPC PARA CAMPO PRODUTOR A,
CAMPO PRODUTOR B, CAMPO PRODUTOR C E CAMPO PRODUTOR D 132**

1 INTRODUÇÃO

Em decorrência da intensificação das atividades de produção de petróleo são extraídos cada vez mais volumes significativos de água produzida, principalmente devido à exploração e produção em novos campos, plataformas marítimas, situados em águas profundas. Água produzida é o principal resíduo gerado em todas as etapas do processo de produção do óleo e gás: extração, transporte e refino. A água produzida é uma mistura complexa da água de formação, água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo, e água de injeção, aquela injetada no reservatório para aumento da produção.

A água a ser injetada na rocha pode ser doce, salgada ou aquela produzida juntamente com o óleo depois de separada. Seja qual for o tipo de água injetada no reservatório, ela é tratada para garantir o não entupimento dos poros da rocha, que dificulta a difusão do óleo para os poços (SILVA, 2000).

Uma das suas principais aplicações da água produzida está na própria extração do petróleo, uma vez que é injetada nos poços para manter a pressão e auxiliar o fluxo do petróleo para a superfície aumentando sua produção (MANUAL DE INJEÇÃO DE ÁGUA, 1998 *apud* CURBELO, 2002).

A produção de petróleo envolve quantidades cada vez maiores de água, pois, geralmente, os campos de petróleo no início da produção, geram pequenas quantidades de água que aumenta com o decorrer do tempo, atingindo valores em torno de 90%; quando, então, o campo se encontra no seu estágio final de produção econômica (RAY & ENGELHARDT, 1992 *apud* GABARDO, 2007). Cujas composições, dependem da idade, geologia das formações rochosas e também dos processos de recuperação, podendo conter uma grande variedade de substâncias químicas como hidrocarbonetos, fenóis, ácidos orgânicos, elementos tóxicos, materiais radioativos e outras substâncias químicas oriundas do processo de produção.

Vale enfatizar que, as águas produzidas possuem uma matriz mais complexa, e mais concentrada de sais dissolvidos, que a água do mar, podendo ocasionar incrustações (COLLINS, 1975). Segundo Garcia *et al.* (2005) a incrustação pode ser definida como todo mineral aderido nas paredes das tubulações originados da deposição de sais da salmoura. A intensidade da ocorrência de uma incrustação está relacionada, com a “dureza” da água, ou

seja, quanto maior a quantidade de sais dissolvidos na água, mais “dura” ela é, e sendo assim, maior é a probabilidade de ocorrer à incrustação (LANDGRAF *et al.*, 2004 *apud* CAVALCANTE, 2012). As incrustações são comuns em várias partes do mundo, daí a importância do conhecimento do seu mecanismo de formação, do tipo e a quantidade de deposição e a sua localização para, em função disso, se tomar medidas preventivas e/ou corretivas (BEZERRA; ROSÁRIO, 1990 *apud* BARBOSA, 2011; BINMERDHAH; YASSIN; MUHEREI, 2010; CRABTREE *et al.*, 1999; SORBIER; MACKAY, 2000).

Inicialmente, a água da formação encontra-se em equilíbrio químico com o ambiente e, ao se injetar água estranha no reservatório, como método de recuperação secundária nos poços, pode ocorrer uma perturbação do estado do fluido natural do sistema, ocasionando a precipitação de compostos insolúveis nas paredes das tubulações. Outro fator preponderante para a formação desses compostos insolúveis são as variações das condições físicas como, pressão, temperatura, pH, concentração, entre outros, ao longo da produção no campo de petróleo.

Portanto, é de grande importância um monitoramento em cada reservatório para conhecer a composição desta mistura de águas associadas ao petróleo, visando prevenir a formação de depósitos salinos, que se aderem nas tubulações condutoras de petróleo ocasionando paradas no processo. A remoção destes depósitos tem grande impacto no seu custo de produção.

Neste trabalho, utilizaram-se os métodos análise de componentes principais (PCA) e análise hierárquica de componentes principais (HCA) para avaliar a composição química das águas produzidas, a partir da análise química, oriundas de poços de petróleo provenientes de diferentes campos de produção a fim de avaliar a formação de agrupamentos e tendências nas amostras e identificar amostras com comportamento atípico. A análise química das águas produzidas de campos petrolíferos tem um papel importante na exploração e produção de petróleo, pois é necessário, além do tratamento dos problemas de corrosão na recuperação primária e secundária, evitar os problemas de operação nos sistemas de injeção de água, controlar a quantidade de alguns íons para evitar a sua reação com outros íons, e avaliar a sua compatibilidade com outros tipos de água de injeção.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivos gerais

Caracterizar amostras de água produzida, provenientes de quatro campos produtores: A, B, C e D, da bacia do Ceará, a fim de contribuir para a resolução de problemas, gerados pela incrustação e corrosão, de interesse das empresas do setor petróleo e gás natural.

2.2 Objetivos específicos

- Caracterizar as amostras de água produzida provenientes de atividades de extração de petróleo através de parâmetros físico-químicos;
- Avaliar esses dados utilizando a análise exploratória multivariada: análise de componentes principais (PCA) e análise de agrupamento hierárquico (HCA);
- Analisar através dos parâmetros físico-químicos monitorados, o grau de incrustação e corrosividade dos campos de produção.

3 ASPECTOS TEÓRICOS

3.1 A História do petróleo

Petróleo é uma palavra originada do latim, significa Petra (pedra) e Oleum (óleo), ou seja, óleo que vem da pedra. A importância do petróleo na humanidade tem sua origem desde os primórdios da civilização.

Na antiguidade, o petróleo era retirado de exsudações naturais encontradas em todos os continentes. O registro da participação do petróleo na vida do homem remonta a tempos bíblicos. Na antiga Babilônia, os tijolos eram assentados com asfalto e o betume era largamente utilizado pelos fenícios na calafetação de embarcações. Os egípcios o usaram na pavimentação de estradas, para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto os gregos e romanos dele lançaram mãos para fins bélicos. No novo mundo, o petróleo era conhecido pelos índios pré-colombianos, que o utilizavam para decorar e impermeabilizar seus potes de cerâmica. Os incas, os maias e outras civilizações antigas também estavam familiarizados com o petróleo, dele se aproveitando para diversos fins (THOMAS *et al.*, 2001).

Em 1859, na Pensilvânia, nos Estados Unidos, foi perfurado o primeiro poço de petróleo do mundo por Edwin Drake, que passou a ser o primeiro produtor de petróleo ao conseguir criar uma técnica para retirá-lo do subsolo, utilizando para isso bombas de extração de água subterrânea. Tal data passou a ser conhecida pelos americanos como o nascimento da indústria petrolífera (METRI, 2012).

Descobriu-se, posteriormente, que a destilação do petróleo resultava em produtos que substituíam com grande margem de lucro, o querosene obtido a partir do carvão e o óleo da baleia, que eram largamente utilizados para iluminação. A descoberta foi efetuada por Benjamin Silliman, professor de Química da Universidade de Yale, e o advogado George Bissell, que conseguiram desenvolver um craqueamento do petróleo, que resulta na obtenção de diversos derivados, como gasolina, querosene, parafinas, lubrificantes, gás de iluminação e dentre outros.

Depois de incorporado a vida urbana, o petróleo passou a ser usado também em escala industrial, sendo este o combustível movedor de motores de combustão interna, gasolina e óleo diesel, movimentando assim a economia capitalista vigente.

Com o passar dos anos foi desenvolvida variedades de estruturas marítimas, incluindo navios, para portar os equipamentos de perfuração.

No Brasil em 1941, foi descoberto o primeiro campo comercial, em Candeias (BA). Em 1953, teve como marco inicial, na história do Brasil, a criação da Petrobrás. Posteriormente, as descobertas concentraram-se inicialmente na Região Nordeste, tendo as bacias do Recôncavo e de Sergipe/Alagoas, sustentado a produção petrolífera no país até o final da década de 60 (BARROS, 2009). Também se desenvolveram pesquisas nas bacias sedimentares da Amazônia e Paraná (THOMAS, 2001).

A exploração em bacias submersas intensificou-se, na década de 1970. Com a identificação de petróleo na bacia de Campos, litoral do Rio de Janeiro. Nesse período, as reservas brasileiras duplicaram. Foram encontrados, posteriormente, mais de vinte campos de pequeno e médio porte no litoral dos Estados do Rio Grande do Norte, Ceará, Bahia, Alagoas e Sergipe (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 1999).

Em meados da década de 80, a produção dos campos marítimos ultrapassou a dos campos terrestres. E na década de 90, os avanços tecnológicos reduziram os custos de exploração e de produção, criando um novo ciclo para a indústria petrolífera.

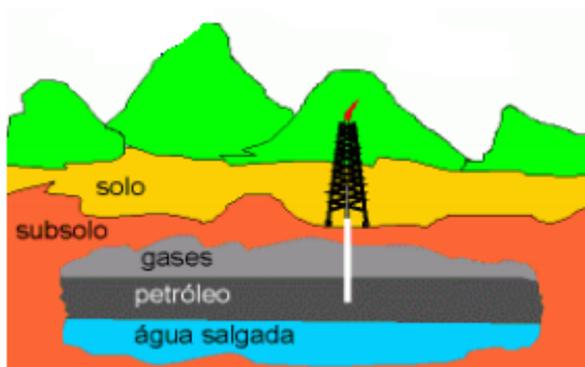
Nos anos de 2000, a bacia de Campos destaca-se como a principal região produtora de petróleo do país, abrangendo uma extensa área de nosso mar territorial, sendo uma importante zona costeira de grande valor ecológico, econômico e social (UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, 1999). Em 2007 a Petrobrás anunciou a descoberta de petróleo na camada denominada pré-sal, que se estende por aproximadamente 800 km ao longo da margem continental, entre os estados do Espírito Santo e Santa Catarina, em uma faixa marítima de cerca de 200 km de largura. Distribuídas nas bacias de Santos e Campos. Os trabalhos exploratórios se estendem até 300 km da costa e a profundidade dos poços chega a 7 mil metros da superfície do mar até o reservatório, o que inclui a profundidade da água e do poço, perfurado a partir do solo marinho (PETROBRAS, 2011).

Assim, ao longo do tempo, o petróleo foi se impondo como fonte de energia. E sendo imprescindível a comodidade da vida moderna com a utilização dos seus derivados para produção de plásticos, borrachas sintéticas, solventes, detergentes, cosméticos, explosivos, produtos farmacêuticos, dentre outros.

3.2 Petróleo

O petróleo é uma mistura de hidrocarbonetos composta de diversos tipos de moléculas formadas por átomos de carbono e hidrogênio e, em menor parte, de oxigênio, nitrogênio e enxofre (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2013). Segundo Ribeiro 2012, é um combustível fóssil, originado da decomposição da matéria orgânica presente nas rochas de bacias sedimentares e resultado de sucessivas transformações químicas pela ação da temperatura, pressão e bacteriana. O petróleo permanece sob altíssima pressão nas rochas porosas, denominadas rochas reservatório, pois se encontra associado ao gás e a água nos poros da rocha, até que seja eventualmente alcançado pela perfuração de um poço como ilustra a Figura 1. As transformações ocorridas ao longo de milhões de anos variam em maior e menor grau para cada jazida, tornando praticamente impossível a obtenção de amostras de petróleo com a mesma composição química.

Figura 1 - Esquema simples de um reservatório



Fonte: VALENÇA, 2012

O petróleo é um recurso essencial à sociedade, pois beneficia vários aspectos do dia a dia, como os produtos utilizados nos diversos setores industriais. Porém para que isso ocorra é necessário que este recurso passe por várias etapas de processos.

A exploração de uma região inicia com um poço pioneiro (primeiro poço de uma região). Somente o poço pioneiro confirmará a existência de óleo ou gás nessa área. Como é extremamente cara, antes da perfuração de um poço pioneiro é necessário um estudo geológico da região, através de observações de rochas, formações rochosas e interpretações geofísicas, que de forma conjunta determinaram a probabilidade da ocorrência de rochas reservatório. A produção do campo petrolífero será desenvolvida se ficar comprovado à existência de petróleo e se a produção for viável industrialmente (CURBELO, 2002).

O produto obtido depois da etapa de extração deve passar por processos de fracionamento existentes em setores industriais denominados refinarias. Assim, para fracionamento do óleo e do gás é necessário o processamento e refino da mistura de hidrocarbonetos proveniente da rocha reservatório obtendo componentes que serão utilizados nas mais diversas aplicações (combustíveis, lubrificantes, plásticos, fertilizantes, medicamentos, tintas, tecidos etc.). Entretanto, devido à distância em geral existente entre campos petrolíferos e as refinarias, o produto extraído é transportado por embarcações, caminhões, vagões, ou mesmo tubulações (oleodutos e gasodutos), permitindo assim a obtenção de uma gama de produtos com maior valor econômico. Os produtos finais da refinaria como gás natural, gás residual, gás liquefeito de petróleo (GLP), gasolina, nafta, querosene, lubrificantes, entre outros, são distribuídos por empresas de armazenamento, transporte e distribuição até os consumidores finais.

3.3 Águas produzidas

A água produzida é o principal subproduto na atividade de extração de petróleo e gás, como citado anteriormente. Sendo constituído pela água de formação, presente naturalmente no reservatório, e da água de injeção, água injetada no processo de extração do petróleo para pressionar a saída do óleo ainda retido e aumentar a produção (recuperação secundária). Água produzida pode estar sob duas formas:

- a) livre – constitui um fase diferente da fase óleo, não estando intimamente ligada ao óleo. Sendo uma mistura instável pode ser separada por decantação;
- b) emulsionada – constitui-se uma mistura estável entre o óleo e água. Decorrente do cisalhamento do óleo em seu processamento, com a água.

3.3.1 Composição

A composição e as características da água produzida podem variar entre os campos de petróleo, dependendo da formação geológica e do tempo de produção do poço (DUDÁŠOVÁ *et al.* 2009). Mas em geral, esta água possui, também, uma grande quantidade de sais solúveis: sulfatos e cloreto de sódio, potássio, cálcio e magnésio, e também carbonato de sódio. Os teores de sais, expressos em concentração de NaCl podem atingir 300.000 mg/L. Esta composição favorece a corrosão, sendo principalmente associada aos cloretos, e a incrustação, que está associada geralmente aos sulfatos e carbonatos. Já, os sólidos presentes são devidos à interação da água injetada, geralmente água do mar, rica em sulfato; com a água de formação, contendo alguns metais (FERNANDES JR, 2006)

O volume de água produzida tende a crescer à medida que o campo envelhece, porém, em geral estão presentes em sua composição, além dos compostos naturais, vários produtos químicos, que são adicionados ao longo do processo de produção.

Esses produtos conhecidos como aditivos, são utilizados visando resolver ou prevenir problemas operacionais. Em cada sistema de produção, estes aditivos são empregados de acordo com as necessidades, gerando efluentes com diferentes características físico-químicas. Dentre os aditivos adicionados durante os processos de produção de petróleo estão: inibidores de incrustação, inibidores de corrosão, biocidas, desemulsificantes, aditivos para o tratamento de água (coagulantes e floculantes), inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos e antiespumantes (LIMA, 2004).

3.3.2 Compostos inorgânicos

As águas produzidas apresentam em sua constituição diferentes concentrações de cátions e ânions como, por exemplo, os seguintes íons: Sódio (Na^+), Potássio (K^+), Cálcio (Ca^{2+}), Magnésio (Mg^{2+}), Bário (Ba^{2+}), Estrôncio (Sr^{2+}), Ferro (Fe^{2+}), Cloreto (Cl^-), Sulfato (SO_4^{2-}), Sulfeto (S^{2-}), Carbonato (CO_3^{2-}), Bicarbonato (HCO_3^-). Sendo estes íons responsáveis pelo potencial de incrustação dessas águas. Na Tabela 1 são mostradas as concentrações médias de constituintes aniônicos da água produzida e da água do mar.

Tabela 1 - Constituintes da água do mar e água produzida, e suas concentrações

Íon (concentração)	Água produzida		Água do mar
	Mundo	Mar do Norte	Mundo
Bicarbonato (mg/L)	771	615	19
Cloreto (g/L)	60,9	44,6	28
Sulfato (mg/L)	325	814	900
Sulfeto (mg/L)	140	-	-
Nitrato (mg/L)	1	1	0,67
Fosfato (mg/L)	0	0	0,09

Fonte: E&P Fórum 1994; OGP, 2005 *apud* GABARDO, 2007

Além destes íons, estas águas também contêm traços de vários metais pesados. Os radionuclídeos encontrados nas águas produzidas nos campos de petróleo estão normalmente associados às ocorrências naturais de materiais radioativos. A radioatividade dessas águas se deve a presença de traços dos íons de Potássio-40 ($\text{K}40$), Urânio-238 ($\text{U}238$), Tório-232 ($\text{Th}232$), Rádio-226 ($\text{Ra}226$) e Rádio-228 ($\text{Ra}228$). Em presença dos ânions Sulfato (SO_4^{2-}) e carbonato (CO_3^{2-}), o Rádio-226 ($\text{Ra}226$) pode co-precipitar com os cátions Cálcio (Ca^{2+}), Bário (Ba^{2+}) e Estrôncio (Sr^{2+}), formando incrustações radioativas nas tubulações e facilidades de produção (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

3.3.3 Compostos orgânicos

Os principais compostos orgânicos naturais que se encontram presentes nas águas produzidas são alifáticos (incluindo os naftênicos), aromáticos, polares e ácidos carboxílicos.

A quantidade relativa e a distribuição de massa molecular dos compostos orgânicos variam de poço para poço. Os hidrocarbonetos possuem diferentes solubilidades. Os compostos alifáticos de maior interesse são aqueles mais leves (< C5), pois são os mais solúveis em água, encontram-se numa fase dispersa e contribuem para o total de carbono orgânico volátil. Enquanto o ácido carboxílico é encontrado, na sua maioria, dissolvidos. Já, os aromáticos encontram-se tanto numa forma como em outra, depende de sua massa molecular e estrutura. Os fenóis também são relativamente solúveis na água. Todavia, como esses compostos estão presentes em pequenas quantidades no petróleo, sua concentração na água produzida é menor do que a dos compostos aromáticos (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000; OGP, 2005).

3.3.4 Recuperação secundária

Nos métodos de recuperação secundária são normalmente utilizados: injeção de água, injeção de água do mar e injeção de água produzida. Na seleção da água a ser utilizada, deve-se considerar a disponibilidade, as características que a compõem (presença de partículas suspensas, microorganismos, salinidade, gases dissolvidos, metais e gases corrosivos como oxigênio, gás carbônico e outros) e o custo do tratamento necessário para torná-la adequada ao uso (SILVA, 2000).

Em plataforma marítima, como no caso do golfo Pérsico, onde a taxa de injeção é de um milhão de barris por dia; utiliza-se, então, a água do mar, devido a sua maior disponibilidade (BADER, 2007). Porém, a utilização da água do mar pode causar problema de incrustações nas tubulações, devido à alta salinidade. As incrustações são geradas a partir da precipitação dos sais, que em sua maioria são insolúveis ou pouco solúveis, como por exemplo: carbonatos, sulfatos, óxidos e hidróxidos. A deposição de compostos insolúveis ou pouco solúveis é um dos maiores e graves problemas no campo de petróleo, porque atingem as formações rochosas, canhoneados e equipamentos instalados para extração do óleo e que

infligem, ainda, sistemas de injeção de água; principalmente, quando duas águas incompatíveis estão envolvidas.

Vale salientar que duas águas são chamadas incompatíveis quando interagem quimicamente e precipitam compostos insolúveis ou pouco solúveis, quando misturadas (PUNTERVOLD; AUSTAD, 2008; GARCÍA; THOMSEN; STENBY, 2005). Exemplos típicos é a água do mar, com elevada concentração de Sulfato (SO_4^{-2}) e água de formação, com altas concentrações de Cálcio (Ca^{+2}), Bário (Ba^{+2}) e Estrôncio (Sr^{+2}). Mistura dessas águas, por conseguinte, pode provocar a precipitação de CaSO_4 , BaSO_4 e/ou SrSO_4 (BINMERDHAH; YASSIN; MUHEREI, 2010; EL-SAID; RAMZI; ABDEL-MOGHNY, 2009). As incrustações tendem a se depositar nas paredes das tubulações, acumulando-se, e podendo causar problemas como perda de pressão, diminuição do escoamento da produção e aumento no consumo de energia. Por isso, elas devem ser tratadas para evitar a formação das incrustações (BADER, 2007).

Todavia, o aumento com a preocupação ambiental sobre os efeitos do descarte da água produzida faz com que as operadoras de petróleo considerem a possibilidade de reinjetar a água produzida. A injeção de água produzida em campos terrestres, desde que não cause problemas ao reservatório, é a melhor opção em termos ambientais, pois resolve a questão do destino final da água produzida junto com o óleo. É importante que ao optar, por injeção da água produzida, se faz necessário o tratamento da água produzida para adequar, por exemplo, o teor de sólidos, teor de óleo e graxas, e salinidade, às necessidades do reservatório em que a água será injetada.

A utilização de outra água, adequada ao reservatório, poderia ser vantajosa economicamente, mas não resolveria o problema do descarte do efluente gerado. Proporcionando assim, uma economia de água doce de boa qualidade (de aquíferos), comumente, utilizada para essa finalidade, que fica, assim, disponível para fins mais nobres, como o consumo humano.

3.4 Impactos ambientais e descarte de águas produzidas

A análise do impacto ambiental provocado pelo descarte da água produzida é geralmente avaliada pela toxicidade dos constituintes e concentrações dos compostos

orgânicos e inorgânicos. Os contaminantes presentes nas águas produzidas podem causar efeitos nocivos sobre o meio ambiente. Depois do descarte, alguns destes contaminantes permanecem dissolvidos, ao passo que outros tendem a sair de solução. Acredita-se que os efeitos nocivos causados ao meio ambiente são aqueles relacionados aos compostos que permanecem solúveis após o descarte da água produzida (VALENÇA, 2012).

Dentre as formas de poluição das águas, podemos citar aquela por metais pesados, que podem causar diversos problemas ambientais, como alterações das características físico-químicas da água, redução da biodiversidade e contaminação de organismos vivos, em função de seus altos potenciais tóxicos e não biodegradabilidade. O principal problema relacionado à presença de metais pesados deve-se a sua capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar. Os elementos Bário (Ba), Manganês (Mn), Mercúrio (Hg), Zinco (Zn) tóxicos podem ser encontrados na água produzida podem ser extremamente tóxicos aos seres humanos (SENA, 2011).

Os sólidos suspensos também estão diretamente ligados à toxicidade da água em função das concentrações de elementos nocivos. Porque quanto menor for a solubilidade do hidrocarboneto em água, mais este poderá adsorver partículas suspensas na água e as que se sedimentam. Os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPAs) são os que mais se enquadram nestas características. Podem acumular-se por longos períodos por serem pouco biodegradáveis (VALENÇA, 2012).

Dentre os poluentes, destaca-se o teor de óleos e graxas (TOG), sendo considerado um dos principais parâmetros para disposição final da água produzida. O teor de óleos e graxas é normalmente empregado para descrever o material orgânico que, em águas produzidas, pode incluir hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos, fenóis e ácidos carboxílicos. Esses contaminantes orgânicos (TOG) são difíceis de serem removidos, mesmo em pequenas quantidades, pois são estáveis à luz, ao calor e biologicamente não degradáveis; diminuem a área de contato entre a superfície da água e o ar atmosférico impedindo, assim, a transferência de oxigênio da atmosfera para a água.

Outro fator determinante para a escolha do local de descarte do efluente tratado é a salinidade. Pois a alta salinidade pode impactar os mananciais de água doce que se destinam a agricultura e ao consumo humano. No caso da agricultura, em particular, o sódio presente na água de irrigação pode tornar o solo improdutivo.

Para poder se enquadrar às condições de disposição final, a água de produção que não é aproveitada na injeção tem que se adequar a certos valores, já que uma composição tão complexa e com alto poder contaminante, não pode, em algum momento, ter contato com o meio ambiente. Para isso, diversas legislações, órgãos e normas, servem de referência para obterem-se os parâmetros desejados. Em 1993, o EPA (Environmental Protection Agency), dos EUA, estabeleceu novos limites, em termos de teor de óleo e graxas (TOG) livres, para o descarte de águas produzidas em ambiente offshore (campo marítimo). Atualmente, estes limites são de 29 mg/L, como média mensal, e de 42 mg/L, como limite máximo diário permitido (OLIVEIRA, OLIVEIRA 2000). No Brasil, o nível de qualidade exigido para o descarte da água produzida é estabelecido pelo Conselho Nacional Ambiente (CONAMA), através da Resolução 393/07, que é específica para o gerenciamento de água produzida proveniente de plataforma que estabelece à concentração média aritmética simples mensal de óleos e graxas de até 29 mg/L, com valor máximo diário de 42 mg/L (BRASIL, 2007; BRASIL, 2011).

Uma das formas de descarte tem sido no mar de acordo com critérios locais. A porcentagem global de poluição é pequena, porém as quantidades descartadas são enormes e podem causar danos ambientais próximos aos locais de lançamento. Uma vez que o volume em média, para cada m³/dia de petróleo produzido são gerados três a quatro m³/dia de água produzida. Há campos em que este número se eleva a sete ou mais.

Outra forma de descarte da água produzida é aproveitada nos processos de recuperação secundária do petróleo, como falado anteriormente. Essa disposição revela-se como uma das mais eficazes, pois ajuda na recuperação do óleo e normalmente essa água volta ao local de onde foi retirada. Nessa manobra ainda há riscos ambientais, como a contaminação de aquíferos, porém mediante a utilização correta de revestimentos para os poços injetores, essa probabilidade é minimizada.

3.5 Balanço iônico

É de primordial importância avaliar as informações das análises fornecidas pelo laboratório. Para avaliar a qualidade dos resultados da análise, utilizou-se o balanço iônico, ou seja, pelo cálculo do erro da análise.

Numa análise hidroquímica, a concentração total dos cátions deve ser aproximadamente igual à concentração total dos ânions, expressas em meq/L (miliequivalente por litro). O desvio percentual desta igualdade é determinado pelo coeficiente de erro da análise. Para análise ser considerada confiável coeficiente de erro não pode ser superior a 10%, conforme quadro 1 (LOGAN, 1965 apud GODOY, 2006).

Quadro 1 - Cálculo de erro para análise de íons maiores

$\sum cations\ ou\ \sum anions\ (\frac{meq}{L})$	<1	1	2	6	10	30	>30
Erro(%)	15	10	6	4	3	2	1

Fonte: LOGAN, 1965 apud GODOY, 2006

Para análise ser considerada confiável o coeficiente de erro não pode ser superior a 10%. De acordo com Deutsch (1997, apud GODOY, 2006), diversas razões possíveis podem criar um desequilíbrio elétrico na composição dos dados relatados. Dentre elas, erro do laboratório e negligência de uma espécie principal dissolvida.

3.6 Análise exploratória de dados

O surgimento de metodologias e softwares dedicados à realização de cálculos com dados multivariados e a acessibilidade a microcomputadores para análise química promoveu a geração de uma grande quantidade de informações. Até então, os químicos baseavam suas decisões em uma pequena quantidade de dados que, na maioria das vezes, era obtida de forma lenta e dispendiosa. Com essa grande quantidade de dados, de obtenção rápida e com menor esforço, foi necessária uma análise de modo a extrair uma maior quantidade de informação relevante. Foi então, que teve início a pesquisa e utilização de métodos matemáticos estatísticos que acabaram resultando nessa nova área da química conhecida como quimiometria.

A quimiometria é uma área interdisciplinar da química que emprega métodos matemáticos, estatísticos e computacionais, sendo utilizada com dados obtidos por uma ou

mais técnica química, a partir de amostras com certo grau de semelhança. A simples análise visual não possibilitaria extrair informações relevantes, uma vez que as diferenças são sutis (SOUSA, G. 2010).

Com o crescimento da quimiometria foram desenvolvidas novas ferramentas para tratamento de dados encontrando aplicações distintas conforme o objetivo do estudo, como, por exemplo, a otimização de processos, a classificação de dados, as determinações quantitativas, dentre outros.

Assim, a quimiometria pode ser subdividida em diversas frentes de pesquisas e aplicações, tais como: planejamento e otimização de experimentos, processamento de sinais analíticos, reconhecimento de padrões e classificação de dados, calibração multivariada e métodos de inteligência artificial.

Os métodos quimiométricos utilizados para agrupar e classificar as amostras podem ser supervisionados ou não-supervisionados. No primeiro, cada amostra analisada provém de uma classe pré-estabelecida; enquanto que o outro não requer nenhum conhecimento prévio, visto que nenhuma informação com relação à identidade das amostras é levada em consideração (BEEBE, 1998 *apud* SOUSA, G. 2010). As análises exploratórias empregando métodos não-supervisionados de reconhecimento de padrões podem ser realizadas por Análise de Componentes Principais – PCA (Principal Component Analysis) e/ou por Análise de Agrupamento Hierárquico – HCA (Hierarchical Cluster Analysis). Ambas as técnicas permitem a visualização gráfica de todo o conjunto de dados, mesmo quando o número de amostras e variáveis é elevado (CORREIA; FERREIRA, 2007). O uso desses algoritmos tem como objetivo principal aumentar a compreensão do conjunto de dados, examinando a presença ou a ausência de agrupamentos naturais entre as amostras.

Para as análises de componentes principais e de agrupamento hierárquico foi utilizado o programa “R” versão 2.12.0 (IHAKA, R.; GENTLEMAN, 1996; R DEVELOPMENT CORE TEAM, 2011).

Para as análises, ainda utilizando-se o programa “R”, a técnica de Agrupamento Hierárquico baseada em Componentes Principais (HCPC) foi aplicada, a partir de uma função do pacote FactoMineR. Esta técnica é semelhante ao HCA. O diferencial do HCPC é que busca e classificar os indivíduos, a partir de características selecionadas como mais

importantes na PCA (LÊ, S.; JOSSE, J.; HUSSON, F., 2008). Vale enfatizar que a análise de componentes principais combinada à análise de agrupamento enriquece a análise descritiva.

3.6.1 Análise de componentes principais (PCA)

Na análise de componentes principais (PCA) é uma ferramenta quimiométrica bastante difundida; inclusive, constitui-se a base que se fundamentam a maioria dos outros métodos multivariados de análise de dados. Sendo utilizada para diminuir a dimensão dos dados originais (FERREIRA *et al.*, 1999). Desta forma, uma gama infinita de informações pode ser organizada em uma matriz de dados X formada por N linhas e M colunas.

Na análise de componentes principais, a dimensão dos dados originais é reduzida para um menor conjunto de dimensões chamadas de Componentes Principais – PC's. O número de componentes principais a ser utilizado na PCA é determinado pela porcentagem de variância explicada. Assim, seleciona-se um número de componentes de tal maneira que a maior porcentagem da variação presente no conjunto de dados originais seja obtida em ordem de importância.

As PC's são combinações lineares das variáveis originais; apresentam-se organizadas em ordem decrescente de importância fazendo com que as primeiras componentes principais sejam suficientes para descrever o sistema. Com isso, uma pequena quantidade de PC's consegue representar de forma satisfatória o conjunto de dados. Assim, podemos representá-los em gráficos com dimensões menores – geralmente duas ou três dimensões. Os gráficos obtidos representam as amostras em um sistema cartesiano onde os eixos são as PC's (FERREIRA *et al.*, 1999; SILVA *et al.*, 2005; PANERO *et al.*, 2009; SOUZA; POPPI, 2012).

A partir dos PC's são gerados dois novos conjuntos de dados chamados de scores e loadings. Estes dois conjuntos trazem, respectivamente, informações sobre as amostras e as variáveis. O gráfico de loadings complementa o de scores. A interpretação desses gráficos deve ser feita de forma conjunta para se extrair uma maior quantidade de informações.

No conjunto de dados scores se visualiza esses dados na forma de gráficos bidimensionais ou tridimensionais, tendo as amostras projetadas nos eixos das componentes

principais com novas coordenadas podendo-se verificar o agrupamento das amostras semelhantes entre si, formando grupos ou classes (BEEBE *et al.*, 1998; BRERETON, 2002 apud SOUSA, G. 2010).

Já no conjunto de dados loadings, o peso de uma variável corresponde à projeção do eixo desta na direção da componente principal correspondente, sendo que quanto mais próxima à direção do eixo da variável original da direção do eixo da PC, maior a influência desta variável no sistema. Os valores de peso significativos são aqueles superiores a 0,6 (ANDRADE *et al.*, 2008). A avaliação dos pesos permite entender quais variáveis mais contribuem para os agrupamentos observados no gráfico dos escores.

Através da análise conjunta do gráfico de escores e pesos, é possível verificar quais são os responsáveis pelas diferenças observadas entre as amostras. Os vetores escores estão relacionados com a similaridade entre as amostras e os vetores pesos com a influência dos fatores ou variáveis no comportamento das amostras, os quais são obtidos juntamente com os gráficos de escores e tem a função de explicar o que ocorreu neste.

Matematicamente, na PCA, a matriz X é decomposta em um produto de duas matrizes, denominadas escores (T) e pesos (P), mais uma matriz de erros (E):

$$X = TP^T + E \quad (\text{Equação 1})$$

Desta forma, as principais vantagens da PCA estão na simplificação, modelamento, detecção de amostras anômalas, classificação e previsão.

3.6.2 Análise de agrupamento

Análise de agrupamento ou “cluster analysis” é um grupo de técnicas multivariadas cuja finalidade principal é classificar objetos de modo que cada objeto é semelhante aos outros no agrupamento com base em um conjunto de características escolhidas (HAIR *et. al.*, 2005). O agrupamento é realizado de forma a minimizar as

diferenças entre os objetos em estudo dentro do agrupamento (cluster) e maximizar as diferenças entre os elementos de agrupamentos diferentes.

As técnicas de agrupamento podem ser classificadas em categorias: hierárquica e não hierárquica, na qual as técnicas hierárquicas são as mais utilizadas na literatura. Nessas técnicas hierárquicas, os objetos são classificados em grupos, em diferentes etapas, de modo hierárquico, produzindo uma árvore de classificação.

Em várias ocasiões em que a análise de agrupamento se faz presente. Na ecologia em classificação de espécies, na geografia na classificação de cidades, estados e regiões de acordo com variáveis físicas, demográficas e econômicas etc., na geoquímica na caracterização de conteúdo de minerais, na psicologia na classificação de pessoas de acordo com seus perfis de personalidade (MINGOTI, 2005).

Um questionamento importante, na análise de agrupamento, refere-se à medida a ser utilizada para se escolher até que ponto, dois elementos de um conjunto de dados são semelhantes ou não. Esta medida é chamada de coeficiente de parença que se divide em duas categorias: medida de similaridade e dissimilaridade. Na medida de similaridade, quanto maiores os valores observados, mais semelhantes serão os objetos. Já para a medida de dissimilaridade, quanto maiores os valores observados, menos semelhantes serão os objetos.

3.6.2.1 Análise de agrupamento hierárquica (HCA)

A análise de agrupamento hierárquico (HCA) é uma técnica que tem como princípio, a identificação das características dos objetos pelas similaridades dos parâmetros processados. Para identificar, esse algoritmo busca agrupar as amostras em classes, baseando-se na similaridade dos participantes de uma mesma classe e nas diferenças entre os membros de classes diferentes.

Para análise, a primeira decisão a ser tomada, se refere à medida de similaridade que deve ser estabelecida. É indispensável decidir à priori, a medida de similaridade que será utilizada para se proceder ao agrupamento de elementos. Para isto, existem medidas apropriadas para análise de variáveis qualitativas e quantitativas. As medidas apropriadas para variáveis quantitativas também são ditas 'de dissimilaridade'. Neste caso, quanto menores os

seus valores, mais similares serão os elementos que estão sendo comparados. Algumas dessas medidas de similaridade são: distância euclidiana, distância euclidiana quadrada, distância de manhattan, distância de mahalanobis (MINGOTI, 2005; HAIR *et. al.*, 2005).

Na HCA, de um modo geral, é a distância euclidiana, a mais utilizada, em dados de vetores, num espaço P dimensional. Onde se verifica quanto menores as distâncias mais semelhantes são as amostras, ao se calcular. Assim, a distância euclidiana é calculada com A e B no teorema de Pitágoras:

$$d_{A,B} = \sqrt{(x_{A1} - x_{B1})^2 + (y_{A2} - y_{B2})^2} \quad (\text{Equação 2})$$

Ou seja, generalizando para duas amostras contendo m espécies, a distância euclidiana se expressa por (VALENTIN, 2000):

$$d_{A,B} = \left[\sum_{j=1}^m (x_{A,j} - x_{B,j})^2 \right]^{1/2} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

Em que:

$x_{A,j}$ = valor da variável j para a amostra a ;

$x_{B,j}$ = valor da variável j para a amostra b .

Nos métodos hierárquicos, várias técnicas ou critérios de agrupamentos são possíveis, dentre os quais se podem destacar o método da ligação simples ou vizinho mais próximo, o da ligação completa ou vizinha mais distante, o método da centróide e o método de Ward (ARAÚJO, 2005). Esses são explanados nos parágrafos abaixo:

a) Método da ligação simples

Também conhecido como método do vizinho mais próximo. Define a semelhança entre agrupamentos como a menor distância de qualquer objeto de um agrupamento a qualquer objeto no outro (HAIR *et. al.*, 2005).

b) Método da ligação completa

Também conhecido como método do vizinho mais distante. É exatamente o inverso ao da ligação simples, ou seja, o agrupamento é formado com base na distância máxima de qualquer objeto de um agrupamento a qualquer objeto no outro.

c) Método da ligação por centróide

O centróide é o ponto médio dos pontos no espaço multidimensional e representa o centro de gravidade do respectivo grupo. Logo, a distância entre os grupos é definida pela distância entre os centróides. Em cada etapa procura-se fundir grupos que tenham a menor distância entre si (SOUSA, G., 2010).

d) Método de Ward

O método Ward agrupa os pontos de modo a minimizar o resíduo interno do grupo. Desta maneira, são formados grupos segundo a ordem de similaridade, e devido à minimização da variação interna, são construídos agrupamentos mais ou menos do mesmo tamanho. O método de Ward normalmente é mais escolhido para dados discretos (HAIR *et. al.*, 2005; SOUZA, 2010).

A HCA apresenta como resultado final um dendograma, que fornece um retrato gráfico do processo de agrupamento. A estrutura em árvore do dendograma retrata cada estágio do processo. Onde o gráfico apresenta segmentos unindo os elementos de acordo com a semelhança entre eles.

Para o processo de agrupamento é necessário outro parâmetro, o índice de similaridade conforme se verifica na Equação. Este índice de similaridade apresenta valores que variam de 0 a 1. Sendo que quando d_{AB} é igual à $d_{Máx.}$, as amostras são bem distintas e o índice de similaridade é zero. E quando as amostras são totalmente similares, d_{AB} é igual a

zero, conseqüentemente o índice de similaridade é igual a um (BEEBE *et al.*, 1998 apud SOUSA, G., 2010; PANERO; SILVA, 2008).

$$S_{AB} = 1 - \frac{d_{AB}}{d_{MÁX}} \quad (\text{Equação 4})$$

Em que:

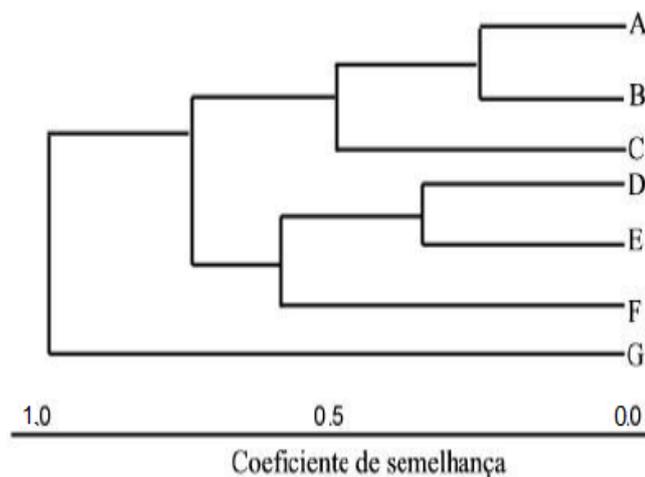
S_{AB} é o índice de similaridade entre uma amostra A e uma amostra B;

d_{AB} é a distância entre uma amostra A e uma amostra B;

$d_{MÁX}$ é a maior distância entre duas amostras do conjunto de dados.

Na Figura 2, no eixo vertical são relatados os elementos amostrais na ordem conveniente ao agrupamento, enquanto que o índice de similaridade ou a distância se encontra na direção horizontal. Desta forma, pode-se verificar que os clusters são formados e agrupam-se de acordo com a similaridade existente entre as amostras.

Figura 2 - Exemplo de um dendograma



Fonte: Adaptado de SOUSA, G., 2010

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Área de estudo

4.1.1 Bacia do Ceará

Os dados de nossa pesquisa foram obtidos em 4 campos: Atum, Curimã, Espada e Xaréu, localizado na bacia de Ceará - CE. Esta bacia está localizada na plataforma continental da margem equatorial, entre os meridianos 38° e 42°W.

Como ilustra a Figura 3, a bacia do Ceará é contornada a leste pela bacia Potiguar, apresentando o alto de Fortaleza como limite. A oeste, a bacia do Ceará é separada de sua vizinha, a bacia de Barreirinhas, por meio do alto de Tutóia, a norte pela Falha Transformante do Ceará (que inclui a Cadeia de Fernando de Noronha), e a sul com a área aflorante do embasamento cristalino. A bacia do Ceará ocupa uma área total de 61.180 km², sendo 30.950 km² até a batimetria de 400 m e 30.230 km² entre 400 m e 3.000 m (AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS, 2002).

Figura 3 - Localização da bacia do Ceará



Fonte: ANTUNES *et al*, 2008.

Devido a características estruturais distintas, a bacia do Ceará é dividida em sub-bacias como Piauí-Camocim, Acaráu, Icarai e Mundaú. Sendo essa última o alvo das pesquisas apresentadas neste trabalho.

A sub-bacia de Mundaú está localizada na porção leste da bacia do Ceará, sendo contornada a oeste pela falha de Forquilha, limite com a sub-bacia de Icarai, e a leste pelo alto de Fortaleza conforme ilustra a Figura 4. Abrange uma área de cerca de 12.000 km², sendo que cerca de 50% ocorrem em águas com profundidades superiores a 100 m. É uma das dez bacias brasileiras responsável pela produção de petróleo e gás do país (BIZZI, 2003).

A sub-bacia de Mundaú possui quatro campos produtores de petróleo: Xaréu, Curimã, Espada e Atum conforme Figura 5. Os volumes originais nestes campos foram estimados em 71,8 milímetros cúbicos (mm³) de óleo e 5.808,2 milímetros cúbicos (mm³) de gás. Em fevereiro (2011) a bacia do Ceará produziu 6.226 mil de barris por dia (bbl/dia) de petróleo e 81 (mm³/dia) de gás, totalizando 6.737 mil barris de óleo equivalente por dia (boe/d) (BRASIL. PLANALTO, 2011).

Figura 4 - Localização das sub-bacia do Ceará



Fonte: ANTUNES *et al.*, 2008.

4.1.2 *Estratigrafia e evolução tectono-sedimentar*

Segundo Beltrami (1990 *apud* DOMINGUETI, 2002), a origem da bacia do Ceará está relacionada à separação dos continentes Africano e Sul-Americano e ela estaria enquadrada como uma bacia continental do tipo rifte, em margem divergente. A unidade carbonática principal do campo, o Membro Trairí (Neo-Aptiano a Eoalbio, da Formação Paracuru), detém o maior volume de petróleo na área, concentrado em acumulações estruturalmente controladas.

O Calcário (membro) Trairi está posicionado na parte intermediária da Formação Paracuru. É constituído principalmente de arenitos e siltitos (na base) e, siltitos e folhelhos (no topo). É composto principalmente por carbonatos, com uma espessura de até 100 m, daí a denominação de Calcário Trairí (BELTRAMI, 1990 *apud* DOMINGUETI, 2002).

4.1.3 *Campo de Atum, campo de Curimã, campo de Espada e campo de Xaréu*

A área de estudo está situada a 39,7 km da costa leste do estado do Ceará, sobre a plataforma continental dos municípios de São Gonçalo do Amarante, Paracuru e Paraipaba. E incluem os campos de produção: Atum, Curimã, Espada e Xaréu.

O campo de Atum, descoberto em 1979, localizado no litoral do Ceará, a 87,9 quilômetros de Fortaleza, a quase 50 km da costa. Possui três plataformas fixas, entre elas está a Plataforma Atum 3 (PAT-3), onde são produzidos 2,7 mil barris/dia de óleo e 75 mil metros cúbicos de gás (CASTRO, 2008).

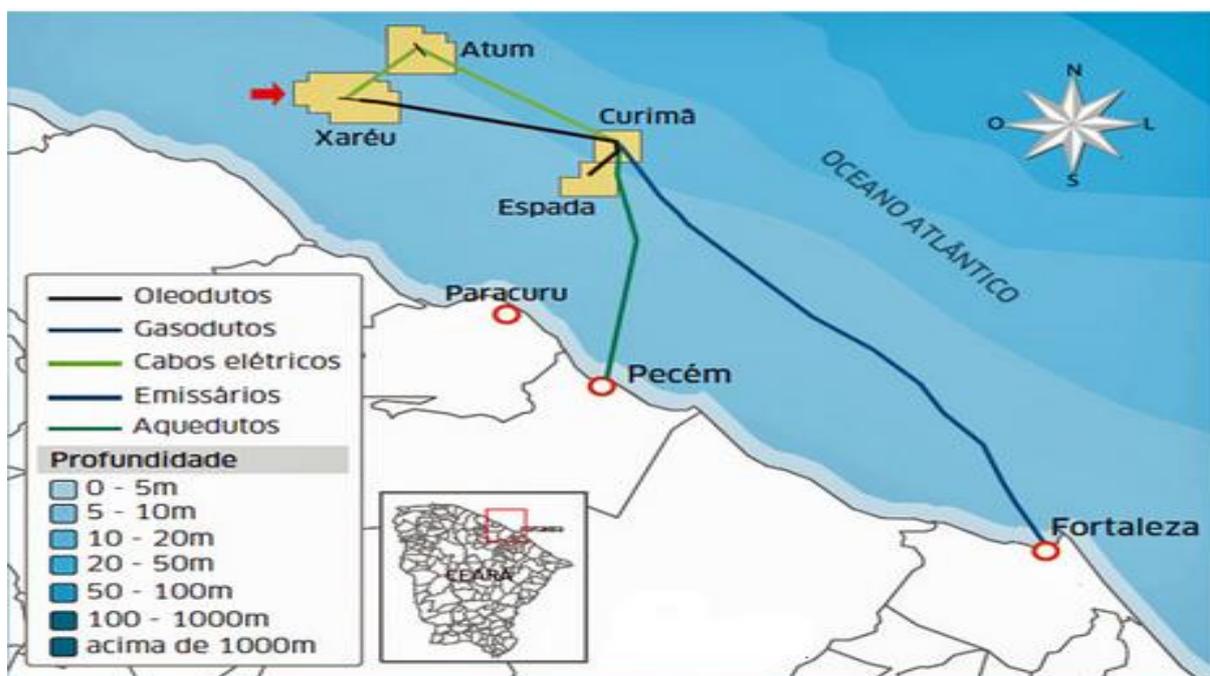
O campo petrolífero de Curimã está localizado a 35 km da costa do Ceará, em lâmina d'água de 40m. Em 1976, foi inaugurada a primeira plataforma no litoral cearense, a PCR-2. Tendo também como plataforma fixa a PCR-1 Nesta plataforma a produção atual é de 1150 m³ de óleo e 260.000 m³ de gás por dia. O descarte de água produzida é de 1000 m³ /dia (média do ano de 2004) e a profundidade de descarte é de 12 m abaixo da superfície do mar (PETROBRAS, 2013).

O campo de Espada possui oito poços produtores, dos quais dois estão parados por perda de surgência (quando o óleo não consegue mais ser extraído do poço pelos

processos naturais). Prevê-se, perfurar mais oito poços, dos quais serão cinco produtores e três injetores e conversão de um poço para injetor, com a implantação do projeto de desenvolvimento complementar pela Petrobrás. O campo ficará com 11 poços produtores e 4 poços injetores. Como o campo possui apenas uma plataforma fixa instalada, a PEP-1, instalado em 1978, prevê-se a construção da PEP-2 para reforçar a infraestrutura do campo, que ficará na mesma profundidade da primeira, a 34 metros do nível do mar. Até 2020, estima-se que o volume de petróleo retirado no campo passe dos atuais 278,6 m³ diários para vazões máximas esperadas em torno de 1.000 m³/dia (PETROBRAS, 2011; VERDES MARES, 2013).

O campo petrolífero de Xaréu está localizado na bacia do Ceará, especificamente, na porção centro-ocidental da sub-bacia do Mundaú, foi descoberto em 1977. Com produção iniciada em 1981, possui 49 poços perfurados, sendo 25 deles produtores de petróleo. Existem também três plataformas fixas no litoral cearense: PXA-1, PXA-2 e PXA-3. O campo está situado há cerca de 40 km mar adentro na costa do Estado do Ceará, com lâmina d'água entre 24 e 36 metros (VERDES MARES, 2013).

Figura 5 - Localização dos campos produtores da sub-bacia de Mundaú



Fonte: VERDES MARES, 2013

4.2 Metodologia de pesquisa

4.2.1 Amostragem e preservação das amostras

As coletas das amostras de água produzida foram coletadas no denominado campo de produção A, campo de produção B, campo de produção C, campo de produção D, localizados na sub-bacia do Mundaú da bacia do Ceará. O período da coleta foi de 2009 a 2012, totalizando 238 amostras, oriundas de 39 poços de produção. Na Tabela 2, podemos ver a distribuição da quantidade de poços de produção por campo de produção. Assim como a quantidade de amostra por poço produtor com suas respectivas datas de coletas.

Para garantir e preservar as características das amostras, desde a coleta até o momento de sua análise, foi utilizado procedimentos de conservação. Esses procedimentos devem levar em consideração o agente conservante, o tipo de vasilhame e o volume adequado para a determinação de cada parâmetro.

O plano de amostragem, a coleta, e a preservação das amostras foram executados pela PETROBRAS (UN- RNCE/ATP-MO/DP). Após a coleta, o material conservado em gelo foi encaminhado ao laboratório LANAGUA (Laboratório Núcleo de Água da Universidade Federal do Ceará) para análises químicas.

Tabela 2 - Quantidade de poços por campo de produção e amostras por poços, com respectiva data de coleta, sendo: "LETRA"- campo de produção, "NÚMERO" - tipos diferentes de poços produtores e "_NÚMERO" - diferentes coletas do respectivo poço.

Campo de Produção	Poço de produção	Amostra de Água Produzida	Data da Coleta
Campo A	A00	A00_1	12/10/2009
	A04	A04_1	07/12/2011
	A07	A07_4	11/10/2009
		A07_5	27/12/2011
		A07_6	10/02/2012
	A11	A11_3	09/11/2009
		A11_4	26/09/2010
		A11_5	22/10/2010
		A11_6	16/10/2011
		A11_7	23/11/2011
		A11_8	18/01/2012
	A12	A12_1	07/12/2011
	A14	A14_1	01/04/2011
	A18	A18_1	01/04/2011
	A21	A21_1	23/10/2011
A21_2		07/12/2011	
A21_3		26/02/2012	
A22	A22_1	07/10/2010	
Campo B	B02	B02_3	17/10/2009
		B02_4	11/05/2010
		B02_5	21/09/2010
		B02_6	18/10/2010
		B02_7	01/11/2010
		B02_8	16/02/2011
		B02_9	23/07/2011
		B02_10	25/09/2011
		B02_11	01/11/2011
		B02_12	10/01/2012
		B02_13	04/03/2012
	B02_14	16/05/2012	
	B04	B04_2	19/05/2010
		B04_3	21/09/2010
	B06	B06_2	18/10/2009
B06_3		19/10/2010	

Continua

Quantidade de poços por campo de produção e amostras por poços, com respectiva data de coleta, sendo: "LETRA"- campo de produção, "NÚMERO" - tipos diferentes de poços produtores e "_NÚMERO" - diferentes coletas do respectivo poço.

Campo de Produção	Poço de produção	Amostra de Água Produzida	Data da Coleta
Campo B	B07	B07_4	21/09/2010
		B07_6	25/09/2011
		B07_7	01/11/2011
		B07_8	10/01/2012
		B07_9	04/03/2012
	B11	B11_5	27/04/2010
		B11_6	26/07/2010
		B11_7	15/02/2011
	B13	B13_1	11/05/2010
		B13_2	26/10/2010
		B13_3	20/09/2011
		B13_4	01/11/2011
		B13_5	08/01/2012
		B13_6	04/03/2012
	B14	B14_1	12/05/2010
		B14_2	06/10/2010
		B14_3	01/08/2011
		B14_4	25/09/2011
		B14_5	01/11/2011
	B17	B17_3	20/10/2009
		B17_4	08/05/2010
	B22	B22_3	19/10/2009
		B22_4	24/04/2010
		B22_5	28/07/2010
		B22_6	18/10/2010
		B22_8	25/09/2011
		B22_9	01/11/2011
		B22_10	10/01/2012
		B22_11	04/03/2012
	B24	B24_4	14/05/2010
		B24_5	20/09/2010
		B24_6	26/10/2010
B24_8		25/09/2011	

Continuação

Quantidade de poços por campo de produção e amostras por poços, com respectiva data de coleta, sendo: "LETRA"- campo de produção, "NÚMERO" - tipos diferentes de poços produtores e "_NÚMERO" - diferentes coletas do respectivo poço.

Campo de Produção	Poço de produção	Amostra de Água Produzida	Data da Coleta
Campo B	B24	B24_9	26/10/2011
		B24_10	10/01/2012
		B24_11	04/03/2012
Campo C	C37	C37_1	23/04/2010
		C37_3	06/10/2010
		C37_4	18/01/2012
		C37_5	18/01/2012
		C37_6	04/03/2012
	C84	C84_3	06/11/2009
		C84_4	05/05/2010
		C84_5	05/10/2010
		C84_6	30/11/2011
		C84_7	10/02/2012
	C86	C86_3	07/11/2009
Campo D	D00	D00_1	07/10/2009
		D00_2	02/12/2009
		D00_3	19/07/2010
		D00_4	25/07/2010
		D00_5	17/08/2010
	D01	D01_4	06/10/2009
		D01_5	30/01/2010
		D01_6	26/10/2010
		D01_7	04/07/2011
		D01_8	23/09/2011
		D01_9	23/10/2011
		D01_10	12/11/2011
		D01_11	08/02/2012
	D03	D03_3	03/10/2009
		D03_4	21/03/2010
		D03_5	06/04/2010
		D03_6	06/05/2010
		D03_7	04/06/2010
		D03_8	16/07/2010
D03_9		01/08/2010	

Continuação

Quantidade de poços por campo de produção e amostras por poços, com respectiva data de coleta, sendo: "LETRA"- campo de produção, "NÚMERO" - tipos diferentes de poços produtores e "_NÚMERO" - diferentes coletas do respectivo poço.

Campo de Produção	Poço de produção	Amostra de Água Produzida	Data da Coleta
CAMPO D	D03	D03_10	12/09/2010
		D03_11	09/10/2010
		D03_12	04/11/2010
		D03_13	10/12/2010
		D03_14	25/03/2011
		D03_15	23/09/2011
		D03_16	23/10/2011
		D03_17	18/01/2012
		D03_18	05/04/2012
	D04	D04_2	31/07/2010
		D04_3	22/09/2011
		D04_4	21/10/2011
		D04_5	12/11/2011
		D04_6	31/01/2012
		D04_7	05/04/2012
	D08	D08_1	29/01/2010
		D08_2	26/10/2010
		D08_3	04/10/2011
		D08_4	11/12/2011
		D08_5	10/02/2012
		D08_6	20/04/2012
	D09	D09_4	07/05/2010
		D09_5	31/07/2010
		D09_6	26/10/2010
		D09_7	24/09/2011
		D09_8	16/10/2011
		D09_9	12/11/2011
		D09_10	13/01/2012
		D09_11	10/03/2012
	D11	D11_2	06/10/2009
		D11_3	30/01/2010
		D11_4	07/06/2010
D11_5		18/07/2010	

Continuação

Quantidade de poços por campo de produção e amostras por poços, com respectiva data de coleta, sendo: "LETRA"- campo de produção, "NÚMERO" - tipos diferentes de poços produtores e "_NÚMERO" - diferentes coletas do respectivo poço.

Campo de Produção	Poço de produção	Amostra de Água Produzida	Data da Coleta
CAMPO D	D11	D11_6	31/07/2010
		D11_7	26/10/2010
		D11_8	24/09/2011
		D11_9	13/11/2011
		D11_10	14/01/2012
		D11_11	11/05/2012
	D12	D12_1	28/11/2010
		D12_2	25/09/2011
		D12_3	16/11/2011
		D12_4	14/01/2012
		D12_5	10/03/2012
		D12_6	11/05/2012
	D13	D13_4	24/09/2009
		D13_5	12/10/2009
		D13_7	15/01/2010
		D13_8	23/03/2010
		D13_9	04/04/2010
		D13_10	12/05/2010
		D13_11	09/06/2010
		D13_12	09/06/2010
		D13_13	21/07/2010
		D13_15	04/08/2010
		D13_16	04/08/2010
		D13_17	15/09/2010
		D13_18	13/10/2010
		D13_19	13/10/2010
D13_20	10/12/2010		
D13_21	25/03/2011		
D13_22	26/04/2011		
D13_23	05/10/2011		
D13_24	16/11/2011		
D13_25	15/01/2012		
D13_26	10/03/2012		

Continuação

Quantidade de poços por campo de produção e amostras por poços, com respectiva data de coleta, sendo: "LETRA"- campo de produção, "NÚMERO" - tipos diferentes de poços produtores e "_NÚMERO" - diferentes coletas do respectivo poço.

Campo de Produção	Poço de produção	Amostra de Água Produzida	Data da Coleta	
CAMPO D	D13	D13_27	11/05/2012	
	D14	D14_4	04/10/2009	
		D14_5	27/12/2009	
		D14_6	16/01/2010	
		D14_7	15/02/2010	
		D14_8	07/03/2010	
		D14_9	02/04/2010	
		D14_10	12/05/2010	
		D14_11	09/06/2010	
		D14_12	21/07/2010	
		D14_13	04/08/2010	
		D14_14	15/09/2010	
		D14_15	13/10/2010	
		D14_16	05/11/2010	
		D14_17	12/12/2010	
		D14_18	01/04/2011	
		D14_19	22/09/2011	
		D14_20	23/10/2011	
		D14_21	16/11/2011	
		D14_22	16/01/2012	
		D15	D15_4	09/10/2011
			D15_5	26/02/2012
			D15_6	19/03/2012
	D17	D17_2	07/10/2009	
		D17_3	30/01/2010	
		D17_4	15/08/2010	
		D17_5	26/10/2010	
		D17_6	22/09/2011	
		D17_7	23/10/2011	
		D17_8	16/11/2011	
		D17_9	15/01/2012	
		D17_10	10/03/2012	
		D17_11	11/05/2012	
D19	D19_1	02/02/2010		
D25	D25_1	27/04/2011		
	D25_2	29/01/2012		

Continuação

Quantidade de poços por campo de produção e amostras por poços, com respectiva data de coleta, sendo: "LETRA"- campo de produção, "NÚMERO" - tipos diferentes de poços produtores e "_NÚMERO" - diferentes coletas do respectivo poço.

Campo de Produção	Poço de produção	Amostra de Água Produzida	Data da Coleta
CAMPO D	D28	D28_2	31/01/2010
		D28_11	12/05/2010
		D28_12	04/08/2010
		D28_13	26/10/2010
		D28_14	10/10/2011
		D28_15	07/02/2012
	D36	D36_1	10/10/2009
		D36_2	31/01/2010
		D36_3	12/05/2010
		D36_4	31/07/2010
		D36_5	26/10/2010
		D36_6	23/09/2011
		D36_7	24/10/2011
		D36_8	29/01/2012
		D36_9	21/03/2012
		D36_10	11/05/2012
	D38	D38_3	23/09/2009
		D38_4	12/10/2009
		D38_6	17/01/2010
		D38_7	14/02/2010
		D38_8	06/03/2010
D38_9		04/04/2010	
D38_10		12/05/2010	
D38_11		09/06/2010	
D38_12		21/07/2010	
D38_13		04/08/2010	
D38_14		23/10/2010	
D38_15		10/11/2010	
D38_16		14/12/2010	
D38_17		25/03/2011	
D38_18		18/10/2011	
D38_19	16/11/2011		
D38_20	13/01/2012		
D38_21	10/03/2012		

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Conclusão

4.2.2 Análise química

Com o objetivo de caracterizar as amostras de água produzida num período de coleta de 2009 a 2012, foram avaliados 14 parâmetros de 39 poços produtores. O plano de amostragem, como também a escolha dos parâmetros na análise, como já foi citado anteriormente, foi definida pela empresa PETROBRAS (UN-RNCE/ATP-MO/DP). Os parâmetros químicos, denominadas variáveis, analisados foram identificados através dos códigos descritos na Tabela 3.

Esses parâmetros químicos foram analisados através das técnicas: cromatografia de íons, espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente e potenciometria. Na Tabela 4 são apresentadas as técnicas utilizadas para cada parâmetro analisado e seus correspondentes limites de detecção.

Tabela 3 - Códigos das variáveis utilizadas para análise multivariada

Código	Variável
Act	Acetato
Ba	Bário
Bc	Bicarbonato
Br	Brometo
Ca	Cálcio
CL	Cloreto
Sr	Estrôncio
FeT	Ferro Total
For	Formiato
Li	Lítio
Mg	Mágnésio
K	Potássio
Na	Sódio
Sulf	Sulfato

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Tabela 4 - Técnicas analíticas e limite de detecção dos parâmetros estudados

PARÂMETROS	TÉCNICA ANALÍTICA	LIMITE DE DETECÇÃO	METODOLOGIA ANALÍTICA
Acetato	Cromatografia de íons	0,017 mg/L	Standarts Methods (APHA 4110B)
Bário	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente	0,002 mg/L	Standarts Methods (APHA 3120)
Bicarbonato	Potenciometria	4,63 mg/L	Standarts Methods (APHA 2320B)
Brometo	Cromatografia de íons	0,015 mg/L	Standarts Methods (APHA 4110B)
Cálcio	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente	0,021 mg/L	Standarts Methods (APHA 3120)
Cloreto	Cromatografia de íons	0,040 mg/L	Standarts Methods (APHA 4110B)
Estrôncio	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente	0,050 mg/L	Standarts Methods (APHA 3120)
Ferro Total	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente	0,003 mg/L	Standarts Methods (APHA 3120)
Formiato	Cromatografia de íons	0,017 mg/L	Standarts Methods (APHA 4110B)
Lítio	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente	0,003 mg/L	Standarts Methods (APHA 3120)
Magnésio	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente	0,001 mg/L	Standarts Methods (APHA 3120)
Potássio	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente	0,005 mg/L	Standarts Methods (APHA 3120)
Sódio	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente	0,003 mg/L	Standarts Methods (APHA 3120)
Sulfato	Cromatografia de íons	0,021 mg/L	Standarts Methods (APHA 4110B)

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

4.2.3 Descrição dos métodos analíticos

4.2.3.1 Espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente

A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES) se destaca pela grande precisão e exatidão, com capacidade de analisar simultaneamente e/ou sequencialmente elementos em faixas de concentrações muito diferentes. Como é uma técnica robusta oferece maior sensibilidade (ppm a ppb) e menor efeito de interferências. Em uma única varredura, é capaz de determinar numa amostra um número elevado de elementos da tabela periódica.

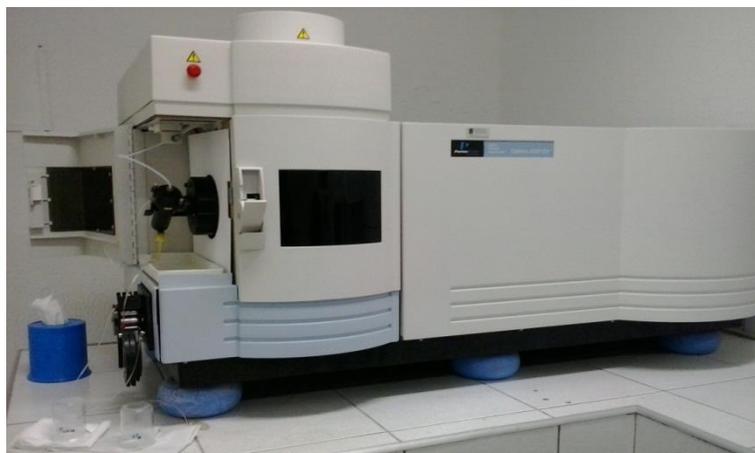
Essa técnica é baseada na medida da energia liberada pelo átomo ou íon excitado pelo plasma indutivo de argônio, quando retornam de um nível de maior energia para um de menor energia. O plasma pode ser definido como uma nuvem de gás parcialmente ionizada.

No plasma, uma vez formado os íons argônio, esses são capazes de absorver de uma fonte externa potência suficiente para obter temperaturas em torno de 10.000 K (HARRIS, 2008).

As amostras são transportadas, pelo gás argônio, na forma de aerossol para a tocha do plasma, sofrem uma sequência de processos físico-químicos: dessolvatação (evaporação do solvente), volatilização e atomização/ionização. Estas amostras são convertidas em átomos e íons pelos atomizadores. São excitados pelo plasma e ao retornarem desse estado excitado, esses átomos emitem radiação em faixas de comprimentos de onda característicos para cada elemento.

O equipamento utilizado nas análises de cátions foi o espectrômetro de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (Perkin Elmer, Alemanha), modelo 4300 DV como ilustra a Figura 6. Os parâmetros instrumentais encontram-se descritos na Tabela 5.

Figura 6 - Espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Tabela 5 - Parâmetros instrumentais para medidas no ICP-OES

Parâmetros	Condição
Gerador de frequência	40 MHz
Potência da radio frequência	1,1 KW
Nebulizador	Cross-Flow
Câmara de nebulização	Double-Pass
Fluxo de argônio do plasma	15 L min ⁻¹
Fluxo de argônio auxiliar	0,5 L min ⁻¹
Fluxo de argônio do nebulizador	0,8 L min ⁻¹
Fluxo da amostra	1,4 mL min ⁻¹

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

4.2.3.1.1 Procedimento de análise para cátions

Argônio 99,996% de pureza (White Martins, Brasil) foi utilizado para a formação do plasma e como gás de arraste.

Para o preparo de todas as soluções, foi utilizada água ultrapura, obtida com um sistema de purificação de água Milli-Q Gradiente acoplada a um sistema Elix (Millipore, Bedford, MA, USA).

As vidrarias foram mantidas 24 h em solução de ácido nítrico 10% v/v. Antes do uso as vidrarias foram lavadas com água ultrapura e posteriormente secas em ambiente livre de impureza.

Para o preparo da curva analítica multielementar foi utilizado soluções padrões inorgânicas de Lítio, Sódio, Potássio, Magnésio, Cálcio, Estrôncio, Bário e Ferro, foram preparadas a partir de padrões monoelementares (1000 mg/L) da Ultra Scientific (USA) em 1% de HNO₃. Soluções padrões contendo 0,5; 1,0; 5,0 e 10 mg/L de Bário, Ferro, Lítio e Estrôncio em 1% de HNO₃ foram preparadas. Como também foram preparadas soluções padrões contendo 1,0; 10,0; 20,0 e 30,0 mg/L de Sódio, Magnésio, Cálcio e Potássio em 1% de HNO₃.

As amostras foram previamente diluídas 100 vezes para determinação de Sódio, Magnésio, Cálcio e Potássio e 20 vezes para determinação de Bário, Ferro, Lítio e Estrôncio.

4.2.3.2 Análise por cromatografia de íons

A cromatografia de íons (IC) é uma técnica sensível e seletiva para a separação, detecção e quantificação de uma ou mais espécies iônicas em solução. Essa técnica combina a capacidade de separação da cromatografia de troca iônica com a detecção condutométrica que é ideal para acompanhar as separações, devido à sua resposta universal.

O princípio dessa técnica é o processo de troca iônica entre a fase móvel e o grupo iônico da fase estacionária. Onde geralmente é o amônio quaternário, o grupo funcional mais usado para a análise de ânions.

Utilizou-se para as análises de ânions, um cromatógrafo de íons, Dionex (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, EUA), modelo ICS-3000 como ilustra a Figura 7, com detector de condutividade CD25, coluna AS18 (4x250mm), coluna de guarda AG18(4x50mm),

supressora auto-regenerativa ASRS300 4mm e eluente em regime gradiente. Tendo como volume de injeção a capacidade de 25 μL .

Para condicionamento da coluna foi utilizado o eluente, hidróxido de potássio (KOH). Desta forma, antes da amostra ser injetada, somente ânions OH^- estarão ligados aos grupos funcionais.

Após a eluição, a amostra passa por uma cela de supressão eletrolítica, e depois a solução chega ao detector.

Porém, na supressão eletrolítica, há dois eletrodos, isto é, um ânodo (+) e um cátodo (-). Quando a solução com o analíto e o eluente (KOH) chega ao compartimento central, os cátions K^+ atravessam a membrana da direita (em direção ao cátodo) e ao mesmo tempo íons H^+ oriundos do compartimento do ânodo atravessam a outra membrana e chegam ao compartimento central onde se encontra o analíto e imediatamente se combinam com os íons OH^- , produzindo a molécula água. Reduzindo assim, a condutividade do eluente KOH.

Figura 7 - Cromatógrafo de ions



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

4.2.3.2.1 Procedimento de análise para ânions

As amostras em seu pH natural foram filtradas com papel de filtro quantitativo (faixa azul) com objetivo de reter matéria orgânica que possam danificar a estrutura da coluna

analítica. E logo após, foram diluídas 50,100 e 250 vezes para ajustar as concentrações para as curvas de análise.

Posteriormente, as amostras foram filtradas por uma membrana de celulose 0,22 μ m (tamanho do poro) com o objetivo de evitar que pequenas partículas interferissem nas análises ou danificassem as colunas cromatográficas, antes de serem injetadas no equipamento de cromatografia de íons.

Utilizando água ultrapura, as curvas de calibração para brometo e sulfato foram preparadas a partir de um padrão multielementar da DIONEX (400 mg/L). Já para os íons acetato e formiato, foi utilizado um padrão multielementar da Isosol (Quimilab) de 1000 mg/L. E para a curva padrão do cloreto foi utilizado o reagente cloreto de sódio P.A (Merck) para preparo de solução padrão de 1000 mg/L.

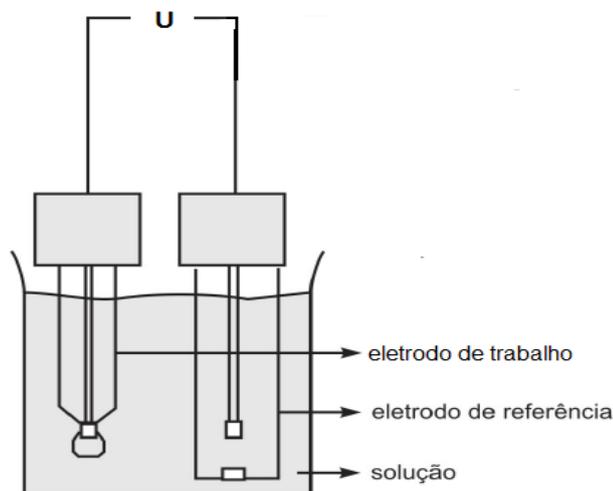
As curvas de calibração foram construídas na faixa de concentração: 0,04 a 40 mg/L para brometo e sulfato; 0,05 a 10 mg/L para acetato e formiato; e de 2 a 200 mg/L para cloreto.

4.2.3.3 Potenciometria

A potenciometria é um método analítico extremamente versátil, que permite uma análise rápida e simples. Esta técnica consiste na determinação da concentração de uma espécie iônica através da medida do potencial elétrico. O princípio teórico para a relação entre o potencial e a concentração é a Equação de Nernst.

A configuração para medições potenciométricas consiste de um eletrodo indicador e um eletrodo de referência e um disposto de medida de potencial. O sinal que o eletrodo gera quando submerso na amostra é em milivolts e esse valor é convertido para a escala de pH. Os valores lidos no aparelho são comparados com soluções tampões (PARRON, 2011). A Figura 8 mostra uma representação esquemática da situação, utilizando um eletrodo de vidro de pH com um eletrodo de referência separado.

Figura 8 - Esquema de um eletrodo de vidro, utilizado para medir pH



Fonte: Adaptado de PARRON, 2011

Análise potenciométrica é classificada em direta e indireta. Na potenciometria direta determina-se a atividade de uma espécie iônica medindo a f.e.m de uma célula contendo um eletrodo indicador seletivo apropriado.

E na potenciometria indireta ou titulação potenciométrica determina-se a concentração do analito, através do volume gasto da solução padronizada (titulante) necessária para atingir uma medida de potencial que representa o ponto de equivalência da reação. No ponto de equivalência, o titulado é totalmente consumido e a diferença de potencial medido a partir desse ponto corresponderá ao acúmulo do titulante na solução, resultando em súbita mudança no potencial, indicando o término da reação. A titulação potenciométrica requer equipamento mais complexo do que a titulação com indicadores visuais, mas pode apresentar vantagens especiais, como permitir a utilização de aparelhos automatizados como o que ilustra a Figura 9.

O equipamento utilizado nas análises do íon Bicarbonato foi um titulador potenciométrico, automático, com bureta de pistão, volume 20 mL, precisão 0.01 mL - (Metrohm 809 Titrando, software Tiamo, versão 1.3, Suíça), para a adição da solução titulante (HCL, concentração 0,1M, Vetec, Brasil).

Figura 9 - Titulador potenciométrico automático



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

4.2.3.3.1 Procedimento para análise do íon bicarbonato

Antes do uso, é necessário calibrar o equipamento, utilizando-se de uma solução tampão pH 4,0. É imprescindível utilizar outra solução de pH 7,0 ou 9,0 para se obter uma curva linear. A opção a escolhida vai depender do pH da amostra, pois a segunda solução deve situar-se há ± 2 unidades do pH da amostra.

Os ensaios de titulação potenciométrica seguiram o procedimento descrito na Standarts Methods (APHA 2320B). Todos os ensaios se realizaram em triplicata. Retirou-se uma alíquota da solução a ser analisada, que foi adicionada a um béquer. Um eletrodo de vidro combinado, tendo um eletrodo de referência de prata-cloreto de prata (haste de prata recoberta com cloreto de prata com uma ponte salina, evitando assim a contaminação do eletrodo), foi imerso na solução a ser analisada e a mesma foi titulada, no potenciômetro, com solução de HCL (com molaridade 0,1 M). A norma também especifica uma fórmula relativamente simples para o cálculo da concentração de HCO_3^- , a saber:

$$HCO_3^-, \frac{mg}{L} = \frac{V1 \times M \times 61 \times 1000}{V} \quad (\text{Equação 5})$$

Onde:

V1: volume da solução de HCL consumido para alcançar o ponto de viragem do íon bicarbonato, mL;

M: molaridade da solução de HCL;

V: volume da amostra utilizado, em mL;

4.2.4 Cálculo para balanço iônico

O cálculo do balanço iônico foi aplicado em cada amostra para verificar os resultados das análises químicas antes que fossem feitas as análises estatísticas. O erro do balanço iônico aceitável compreende ao intervalo entre $\pm 10\%$. O balanço iônico, onde as concentrações dos cátions e ânions estão em meq/L (miliequivalente), é calculado da seguinte forma (Equação de Stabler):

$$\frac{meq}{L} = \frac{c}{\frac{MA}{n}} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

C = Concentração do elemento em mg/L

A = Massa atômica do elemento

n = número de oxidação

E

$$Erro(\%) = [(\sum a - \sum c) / (\sum a + \sum c)] * 100 \quad (\text{Equação 7})$$

Onde:

Σa : concentração total de ânions em meq/L;

Σc : concentração total de cátions em meq/L;

4.2.5 Tratamento de dados

Para reconhecimento de padrões das amostras de água produzida, realizou-se a análise estatística multivariada de componentes principais e de agrupamento hierárquico sobre os conjuntos de variáveis. Essas técnicas estatísticas são metodologias exploratórias utilizadas para evidenciar similaridades ou diferenças entre amostras de um determinado conjunto de dados (LÊ; JOSSE; HUSSON, 2008).

Inicialmente, os dados das análises das amostras de água produzidas foram levantados e organizados em uma planilha eletrônica do programa Excel. Foram 238 amostras e 14 variáveis, formando uma matriz 238 x 14. Foi utilizado o programa “R” versão 2.12.0 (IHAKA, R.; GENTLEMAN, 1996) para realizar a PCA a partir da matriz de covariância, com o intuito de analisar a importância de cada parâmetro químico e eliminar dados que contribuíssem pouco em termos de variação espacial para as amostras de águas produzidas (AMARAL *et al.*, 2013). Para se retirar o efeito de escala e unidades, a padronização dos dados processados foi executada com a conversão das variáveis para escores padrões.

Em seguida, determinou-se a quantidade necessária de componentes principais (CP) através dos valores da variância; além da distribuição dos pontos de amostragem num espaço bidimensional em função dos escores e, finalmente, obtiveram-se as variáveis que mais contribuíram significativamente com cada CP em função dos pesos.

Para a seleção dos números de componentes foram considerados somente componentes com autovalor superior à unidade. Segundo Hair *et al.* (2005) este critério baseia-se no fato de que qualquer componente deve explicar uma variância superior àquela apresentada por uma simples variável padronizada, que é um.

Segundo Hair *et al.* (2005), após seleção das componentes principais, seleciona-se as variáveis que apresentam coeficiente de determinação maior ou igual a 0,5. Foram escolhidas variáveis que apresentaram coeficiente de correlação maior ou igual a 0,7 juntamente com as componentes selecionadas para caracterização das águas produzidas.

As características mais importantes para as amostras estudadas no PCA foram utilizadas para o estudo da semelhança entre as amostras de água produzida. Esse estudo foi realizado através da análise de agrupamento hierárquico (HCA) com o programa “R” versão 2.12.0 (IHAKA, R.; GENTLEMAN, 1996). Foi utilizado o Método de Ward para calcular a distância entre os pontos em um espaço multidimensional, obtendo-se um dendograma, que possibilitou a organização dos pontos de amostragem em grupos de acordo com as distâncias euclidianas entre os mesmos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste trabalho foram medidos 14 parâmetros distribuídos em análises de cátions e ânions. Foram coletadas 238 amostras no total, distribuídos em 39 poços produtores, sendo estes poços divididos em quatro diferentes campos de produção, durante as operações de rotina (atividades) dos poços para extração do óleo, em diferentes zonas de produção.

As amostras que apresentaram limite de detecção abaixo, da técnica ou do equipamento não foram levados em consideração na discussão dos resultados e no tratamento estatístico, como os poços produtores: A21, B06 e D04. Assim como, as amostras em que os parâmetros estudados não foram solicitados pela Petrobrás.

Portanto, as amostras que não atenderam a esses critérios foram excluídas da planilha de dados que seria submetida aos algoritmos. Sendo, portanto, submetida ao tratamento estatístico uma matriz de 198 x 14.

5.1 Análise da qualidade dos resultados a partir do balanço iônico

Para análise da qualidade dos resultados foi efetuado o cálculo do balanço iônico. Das 198 amostras estudadas apenas 6,6% (13 amostras) apresentaram valores fora do limite estabelecido (10%), o que demonstra que os resultados experimentais apresentados foram melhores que Godoy, 2005. Entre, essas amostras está uma amostra no campo de produção A, sete amostras no campo de produção B, uma amostra no campo de produção C e quatro amostras no campo de produção D.

As amostras B07_7, B13_3 apresentaram as maiores porcentagens devido ao fato do somatório de ânions apresenta-se maior que o somatório de cátions nas duas amostras. A única amostra que apresentou somatório de cátions maior que o somatório de ânions, foi amostra D09_8, atribuída essa diferença pela maior concentração de Cálcio, Magnésio e Sódio.

Na Tabela 6 está a demonstração das amostras estudadas que apresentaram erro superior a 10% no balanço iônico.

Tabela 6 - Erro do balanço iônico para os campos de produção A, B, C e D

Amostras de água produzida	Erro %:
A11_7	13,05
B02_11	12,86
B07_7	14,61
B13_3	14,27
B13_4	11,66
B14_2	13,75
B14_5	13,01
B22_9	13,73
C84_6	13,81
D01_10	11,66
D03_15	11,60
D09_8	13,06
D09_9	13,20

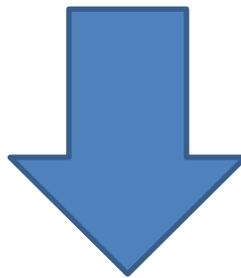
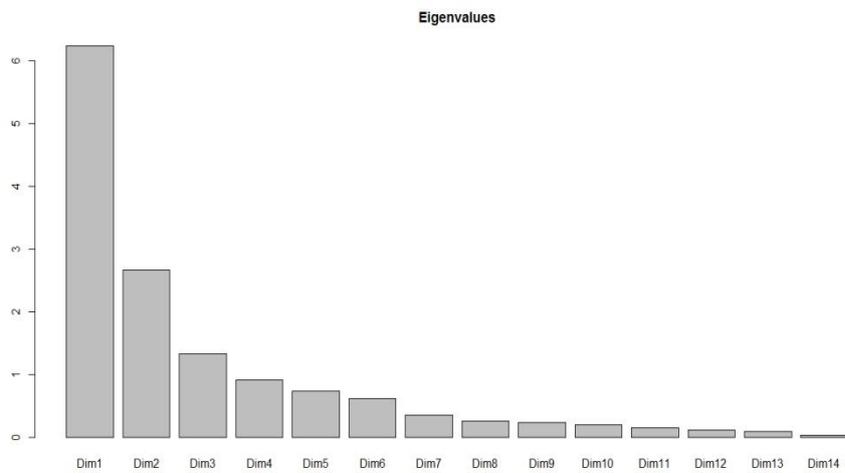
Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

5.2 Análise de componente principal (PCA)

Com o objetivo de reduzir a dimensionalidade do conjunto de dados originais, utilizando o software R, foi aplicada a análise de componentes principais (PCA). As estimativas dos autovalores e das contribuições percentuais associados aos autovalores obtidos da matriz de correlação podem ser vistos na Figura 10, envolvendo as 14 variáveis, distribuídos em análises de cátions e ânions. Enquanto, os autovetores podem ser vistos na Tabela 7. Para análise dos valores obtidos nas componentes principais foram considerados valores maiores a 0,7, em módulo, para os pesos das variáveis.

As primeiras duas componentes principais foram suficientes para descrever o conjunto de dados em estudo, já que explicam 63,58% da variância acumulada do conjunto de dados, sendo 44,51% da primeira componente principal (CP1) e 19,03% da segunda componente principal (CP2). Esses dados sugerem que as variáveis originais são correlacionadas entre si, e por isso as primeiras componentes explicam boa porção da variância dos dados. Destaca-se que, as primeiras três componentes principais explicam em torno de 73,15% da variância acumulada do conjunto de dados, como demonstra a Figura 10, antes diluídas em 14 dimensões (variáveis analisadas).

Figura 10 - Estimativas dos autovalores e das contribuições percentuais



Autovalores	Contribuição percentual	Percentual acumulado
6,23	44,51	44,51
2,67	19,06	63,57
1,34	9,58	73,15
0,92	6,58	79,73
0,74	5,3	85,03
0,62	4,43	89,46
0,36	2,55	92,01
0,27	1,89	93,9
0,24	1,75	95,65
0,20	1,43	97,08
0,16	1,12	98,2
0,12	0,85	99,05
0,10	0,69	99,74
0,04	0,26	100

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Analisando-se os coeficientes dos autovetores associados às componentes principais percebe-se que a variável Cloreto (peso = 0,94) é um fator muito importante (possui maior valor na primeira componente principal); seguidos das variáveis: Brometo (peso = 0,82), Sulfato (peso = 0,85), Cálcio (peso = 0,91), Estrôncio (peso = 0,91). Já, as variáveis Formiato (peso = 0,84), Bicarbonato (peso = 0,82) e Acetato (peso = 0,77) estão relacionados em importância com a segunda componente principal. E a terceira componente principal descreve a variação do teor variável magnésio (peso = 0,88).

Tabela 7 - Estimativas dos autovetores

Variáveis	Autovetores				
Act	0,48	0,77	0,24	-0,01	0,15
Bc	0,41	0,82	0,10	0,04	0,16
Ba	0,59	-0,33	-0,51	0,24	0,29
Br	0,83	-0,08	-0,05	-0,18	-0,18
Ca	0,91	-0,29	-0,03	-0,02	-0,06
CL	0,95	0,01	-0,07	-0,08	-0,16
Sr	0,91	-0,15	-0,15	0,03	0,02
FeT	0,47	-0,35	0,33	-0,34	0,27
For	0,16	0,84	-0,20	0,05	0,30
Li	0,46	-0,03	0,04	0,78	-0,16
Mg	0,10	-0,15	0,89	0,22	0,00
K	0,52	-0,52	0,12	0,05	0,53
Na	0,88	0,09	0,18	-0,04	-0,14
Sulf	-0,85	-0,23	0,03	0,19	0,25

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Na análise de componentes principais, as 14 variáveis foram reorganizadas em novo plano de componente fatorial. A Figura 11 ilustra a representação das variáveis e dos

indivíduos no plano fatorial resultante para a primeira e a segunda componente principal. A representação das variáveis mostra a distribuição dos valores dos pesos para as amostras de água produzidas em relação à primeira componente principal (CP1) versus a segunda componente principal (CP2). Ou seja, os pesos das variáveis descrevem a influência que cada variável original apresenta na construção de cada componente principal e, portanto, são utilizados para interpretar os agrupamentos obtidos no gráfico dos escores (RIBEIRO *et al.*, 2013). E no segundo gráfico encontram-se os valores característicos de escores das amostras.

Em relação à representação das variáveis no plano fatorial os vetores mais distantes de zero correspondem às variáveis de maior influência sobre o valor do componente principal, enquanto vetores mais perto de zero indicam variáveis com pouca influência sobre a principal componente (MUÑOZ, 1992 *apud* PEREIRA, 2012). Como ilustra a Figura 11A, onde se podem observar quais parâmetros químicos são mais significativos para interpretar as amostras de água produzida; ou seja, verifica-se, então, a predominância de determinadas características nas amostras de água produzida.

Analisando a representação das variáveis, observa-se (Figura 11A) que as variáveis Formiato, Bicarbonato e Acetato estão inversamente correlacionados com a variável Sulfato. Isso nos leva a concluir que as amostras de águas produzida estudadas quando apresentam elevadas concentrações de Acetato, Bicarbonato e Formiato, possuem concentrações reduzidas de Sulfato ou o inverso. Como por exemplo, podem-se citar as amostras D38_15, D36_1 e D19_1 têm como principais características elevadas concentrações de Formiato, Bicarbonato e Acetato, e reduzidas concentrações de Sulfato, pois se encontram em uma região que coincide com a região dos parâmetros Formiato, Bicarbonato e Acetato e que estão inversamente distantes do parâmetro Sulfato. E, as amostras A07_4, A11_6, A21_1 e A11_4 se encontram em uma região que possuem elevadas concentrações de Brometo, Cálcio, Cloreto, Estrôncio e Sódio e, reduzidas concentrações de Sulfato. E como último exemplo, as amostras B14_3 e D09_4 possuem elevadas concentrações de Sulfato e reduzidas concentrações de Brometo, Cálcio, Cloreto, Estrôncio, Sódio, Formiato, Bicarbonato e Acetato.

Quanto à análise dos indivíduos (Figura 11B), não foi possível visualizar a divisão de agrupamentos, e sim a verificação da predominância de determinadas características nas amostras de água produzida. Além disso, na Figura 11B pode se verificar que os campos de produção A, B, C e D se sobrepõem, ocupando regiões muito próximas uns dos outros,

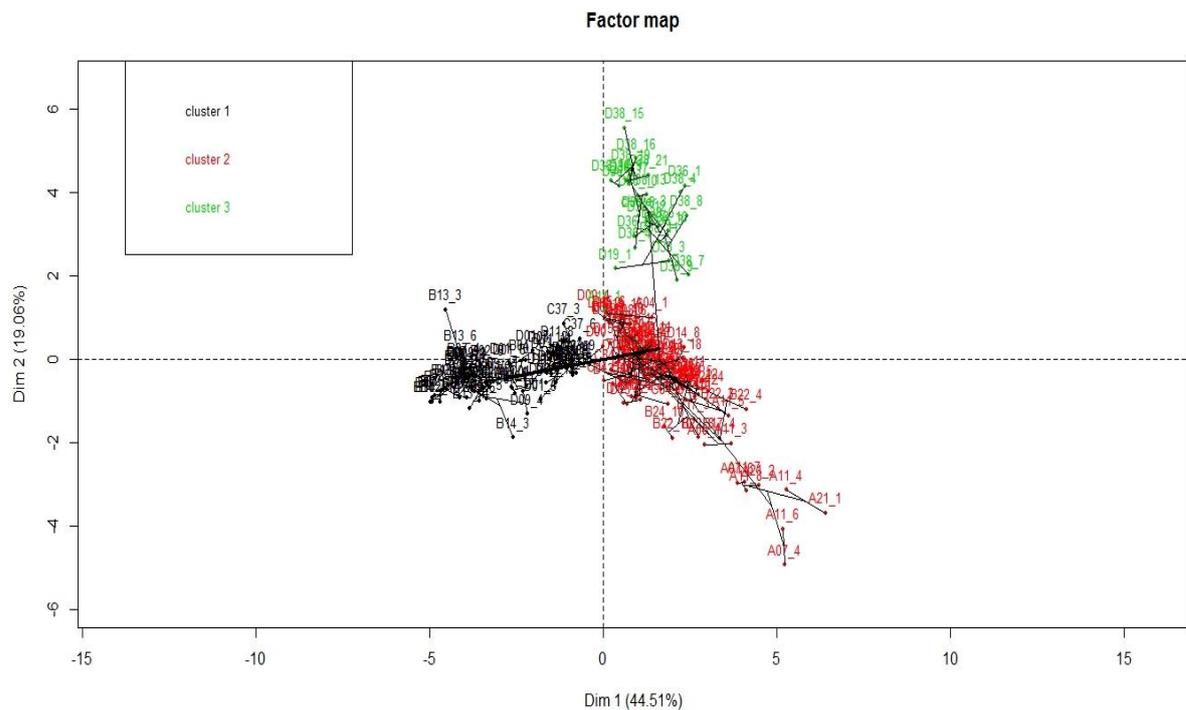
indicando similaridade; com exceção, para alguns poços produtores do campo de produção A e do campo de produção D, no qual ocupam regiões bem distintas entre si, indicando que a composição química desses poços produtores é bem característica.

5.3 Agrupamento hierárquico em componentes principais (HCPC)

Ao se aplicar a técnica de Agrupamento Hierárquico baseada em Componentes Principais (HCPC) através do programa “R” versão 2.12.0, função do pacote FactoMineR, torna mais detalhada a análise descritiva devido à combinação de duas técnicas: análise de componentes principais e análise de agrupamento.

Utilizando as informações das três primeiras componentes na classificação hierárquica da PCA, foi possível individualizar três grupos, através do HCPC. Para cada grupo, obteve-se a contribuição das componentes e das variáveis mais importantes. Observa-se, então, na Figura 12, a presença de três grandes grupos de amostras: 1º grupo – composto A12, B02, B04, B07, B11, B13, B14, C37, D01, D03, D09, D11; D25, D28; 2º grupo – composta pelas amostras A00, A04, A07, A11, A18, A21, A22, B17, B22, B24, C84, C86, D00, D08, D12, D13, D14, D15, D17; 3º grupo – A14, D19_1, D36, D38. Os resultados com todas as amostras divididas nos três grupos podem ser visualizados no Apêndice A.

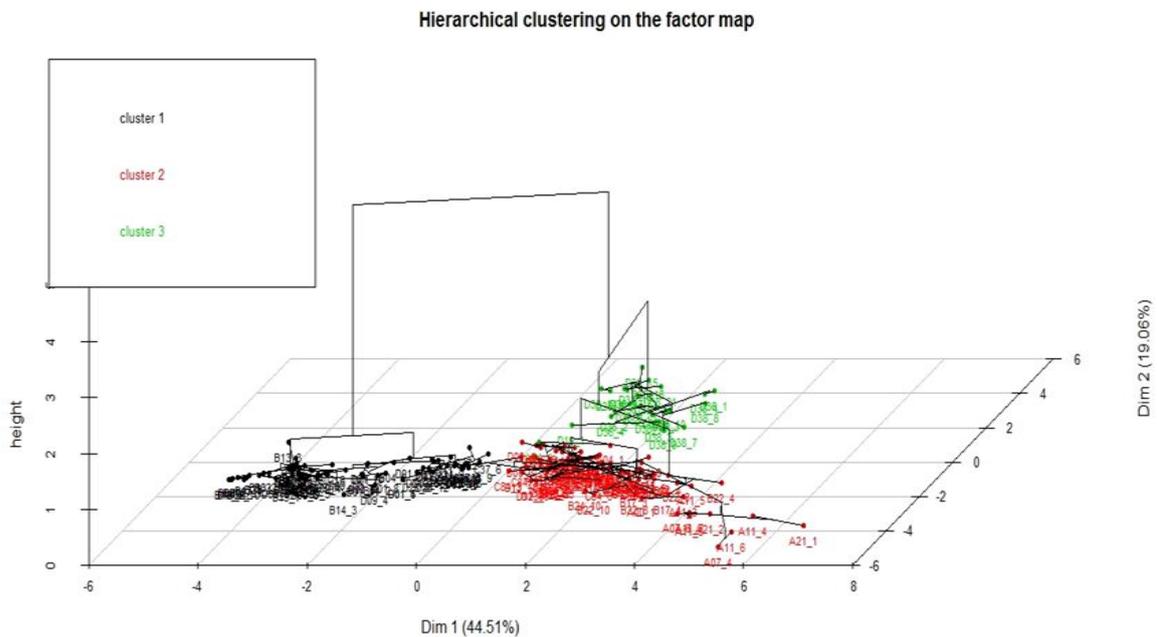
Figura 12 - Representação dos indivíduos ilustrando os agrupamentos formados em bidimensional



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Na Figura 13 podemos visualizar os três grupos em formato tridimensional. Esta referida figura ajuda a visualizar amostras que estão em regiões intermediárias, devido apresentar características de dois agrupamentos, e, portanto são alocadas em partes do gráfico que abrangem 2 ou mais grupos, como por exemplo, os poços produtores C37, D00, C84. Esse tipo de gráfico serve também para visualização de amostras, quando há dificuldade em visualizá-las em projeção bidimensional.

Figura 13 - Representação dos indivíduos ilustrando os agrupamentos formados em tridimensional



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Na Figura 14, busca-se classificar os indivíduos, gerando agrupamentos (clusters) em diferentes níveis hierárquicos representados por um dendograma. No qual, as águas produzidas estudadas foram agrupadas quanto à similaridade das características selecionadas como mais importantes na PCA, utilizando a distância euclidiana.

Observa-se que o ponto de corte ótimo para formação dos grupos de similaridade se encontra em torno de 30%; pois, a partir deste, ocorre o distanciamento maior na medida de similaridade para a formação dos grupos. Desta forma, definem-se três agrupamentos distintos (FIGURA 14).

Percebe-se que os grupos II foi o de maior representatividade, com 50,0% das amostras de água produzidas estudados, sendo este grupo formado, por 99 dos 198 pontos de água produzidas analisados. Os grupos I e III foram compostos, cada um, por 73 e 26 amostras de água estudada (36,87% e 13,13%), respectivamente.

Os grupos foram formados pela similaridade entre as concentrações das características de qualidade avaliadas, no qual pode se observar que as características

relacionadas com a salinidade (Cl^- , Na^+ , SO_4^{2-} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , K^+) foram as que mais influenciaram na separação dos grupos. Estas características foram selecionadas na primeira componente e explicam em torno de 44,51% da variabilidade total dos dados.

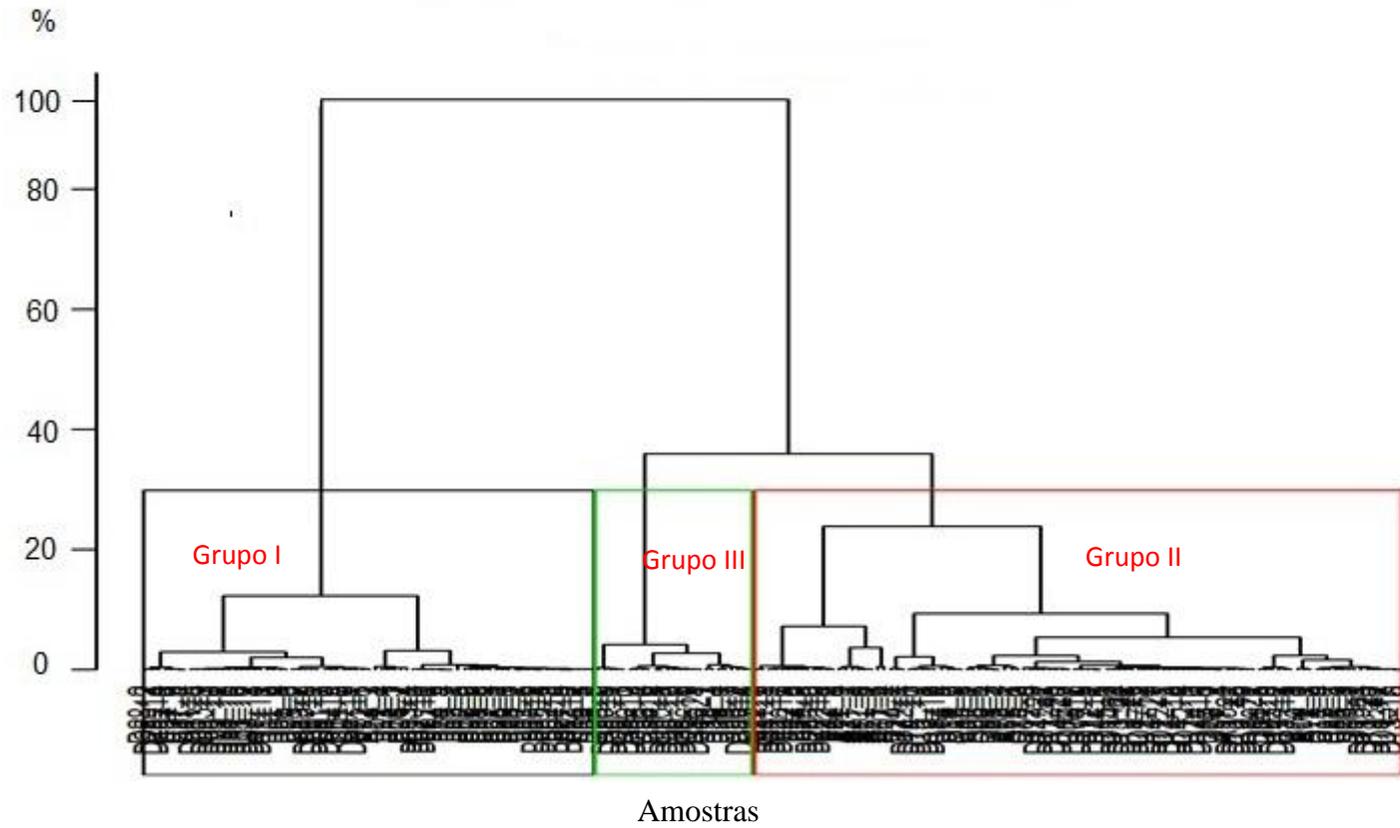
O grupo II foram formados por águas produzidas que apresentaram concentrações altas de parâmetros relacionados com a salinidade da água, o grupo I e grupo III apresentaram concentrações médias.

Verifica-se que o grupo I é formado por amostras de águas produzidas do Campo A, Campo B, Campo C, Campo D. As características desse grupo se diferenciam estatisticamente dos outros grupos pelo parâmetro Sulfato. Além disso, apresentando as amostras desse grupo, valores intermediários das características relacionadas com a salinidade da água.

Observa-se que, as características de maior influência para a formação do grupo II, foram os íons Brometo, Cálcio, Cloreto, Sulfato, Sódio e Estrôncio. Esses parâmetros estão relacionados com a salinidade de alguns poços produtores de petróleo. Segundo Segui (2009), a salinidade é um dos parâmetros muito importante para caracterização da água produzida no tange ao descarte da água produzida. Como em projetos em campos marítimos onde a água injetada, normalmente, é a água do mar, com o tempo a água produzida começa a apresentar características tanto da água de formação quanto da água do mar, como cátions metálicos, alguns ânions e sais dissolvidos. Esse grupo é formado por algumas amostras de água produzida do campo A, campo B, campo C, campo D.

E, o grupo III apresentou valores intermediários maiores que o grupo I, das características relacionadas com a salinidade da água. E se diferenciam estatisticamente dos outros grupos pelo parâmetro Acetato, Bicarbonato e Formiato. Esse grupo é formado essencialmente por amostras de água produzida do campo D; exceto, por uma amostra do campo de produção A.

Figura 14 - Dendrograma dos grupos distribuídas em relação às distâncias euclidianas



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

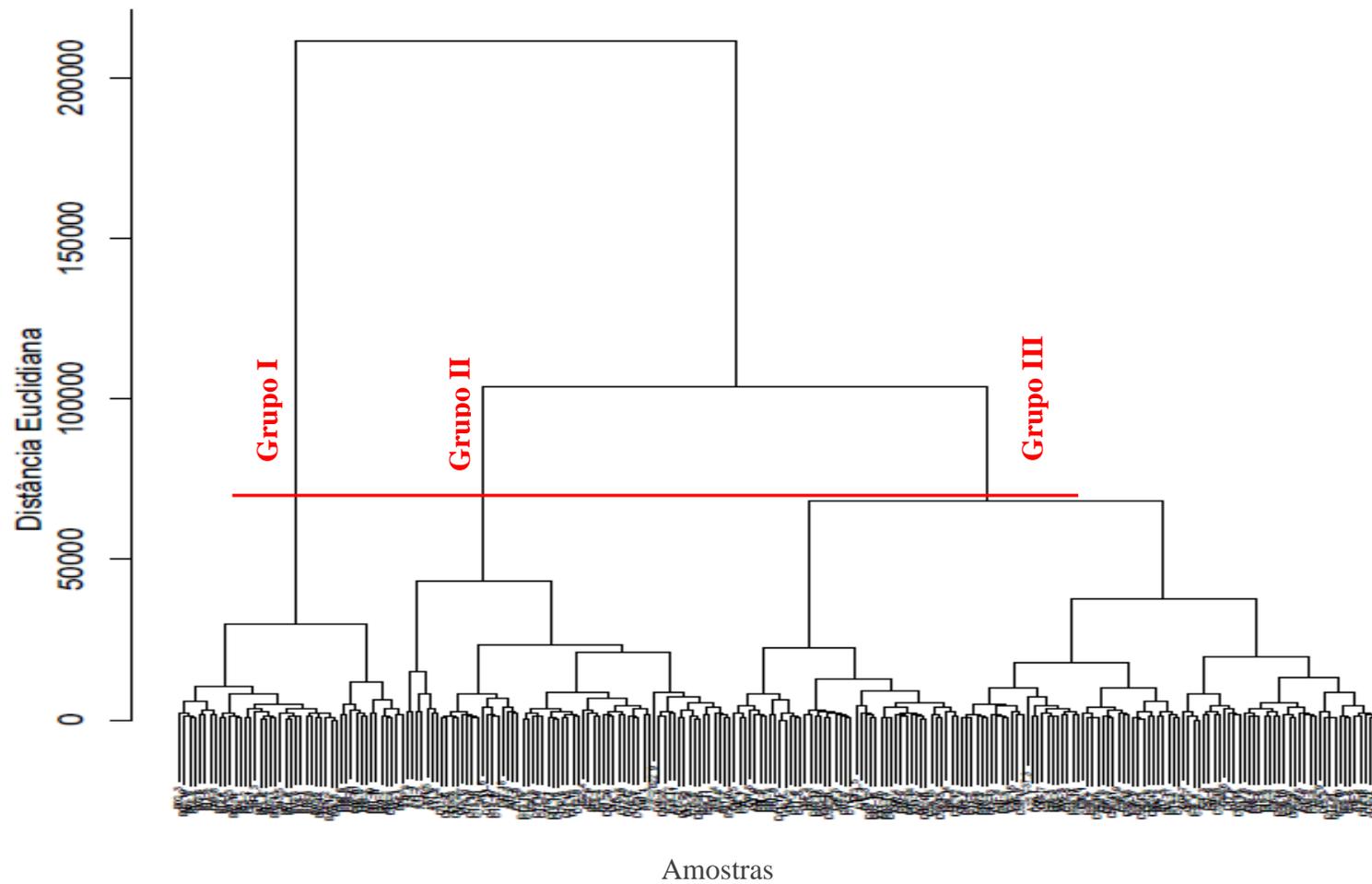
5.4 Análise de agrupamento hierárquico (HCA)

A partir da análise de agrupamento hierárquico (HCA), obteve-se o dendograma que pode ser visto na Figura 15. Foram formados três grupos distintos, compostos por pontos de amostragem, independentes da sua posição geográfica. Quanto menor a distância entre os pontos, maior a semelhança entre as amostras. O eixo na vertical indica a similaridade das amostras das águas produzidas independentes do campo produtor em relação às variáveis escolhidas. O eixo na horizontal demonstra as amostras analisadas.

Visualizando a Figura 15, podemos observar três grandes agrupamentos principais. Na Figura 16, temos a ampliação de uma parte do Grupo II, onde podemos observar as amostras de água produzidas denominadas B22_9, D08_6, D13_27, B22_12, D17_11, B22_10, B22_5, B22_8, B22_4, B22_6, B24_4, B13_23, D13_24, D12_5, D13_26, B22_11, B24_11, B17_4, B24_5, B24_10. Resultado previsível, pois amostras semelhantes, em suas características estão mais próximas e devem, geralmente, se agrupar.

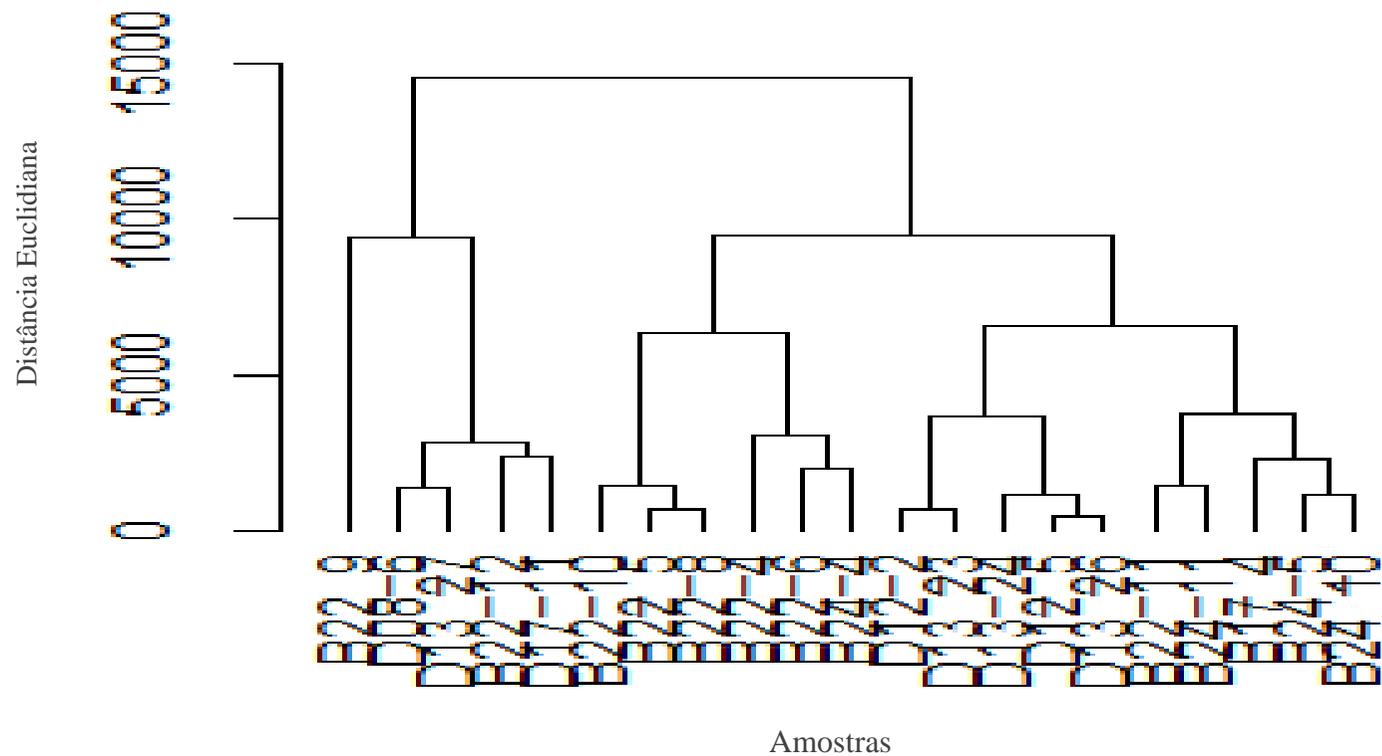
Os agrupamentos formados na análise de agrupamento hierárquico confirmam os mesmos grupos gerados na análise de agrupamento hierárquico em componentes principais (HCPC). É possível também identificar quais amostras compõe cada um dos agrupamentos, observando o apêndice A.

Figura 15 - Dendograma dos grupos utilizando método de Ward distribuídas em relação às distâncias euclidianas



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 16 - Ampliação de uma parte do Grupo II referente ao dendograma do HCA



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

5.4.1 Interpretação de cada campo produtor através do PCA e HCPC

Foi efetuada a análise de componentes principais (PCA) e a análise de agrupamento hierárquico baseada em componentes principais (HCPC) para cada campo produtor. Ao realizar a PCA, em cada campo produtor, foi possível visualizar a separação dos agrupamentos, conforme se observa no Apêndice D (Figuras D1 até D4), para cada campo produtor.

Na Figura D1, se verifica que o campo produtor A, apresenta elevada concentração de cloreto, conforme se visualiza na CP1, evidenciados pelos poços de produção A21, A11 e A07. Já, o campo de produção B, apresenta agrupamento com elevadas concentrações de Sulfato e outro agrupamento com concentrações intermediárias de Cloreto, conforme Figura D2. E o campo produtor C, possui, conforme se observa na Figura D3, concentrações intermediárias de Sulfato e Bário. Por último, pode se acrescentar que o campo de produção D apresentou poços com a presença de elevados teores de Cloreto e Bicarbonato, respectivamente. Tendo, conforme Figura D4, agrupamentos distintos, como os poços D38, D36, D28 e D25; apresentando, então, indícios de que esses poços possuem composição química específica. Mas que, por outro lado, também, apresentaram poços com pouca variabilidade, tendo com isso, indícios de alta similaridade, dentre eles podemos citar D13, D14 e D15.

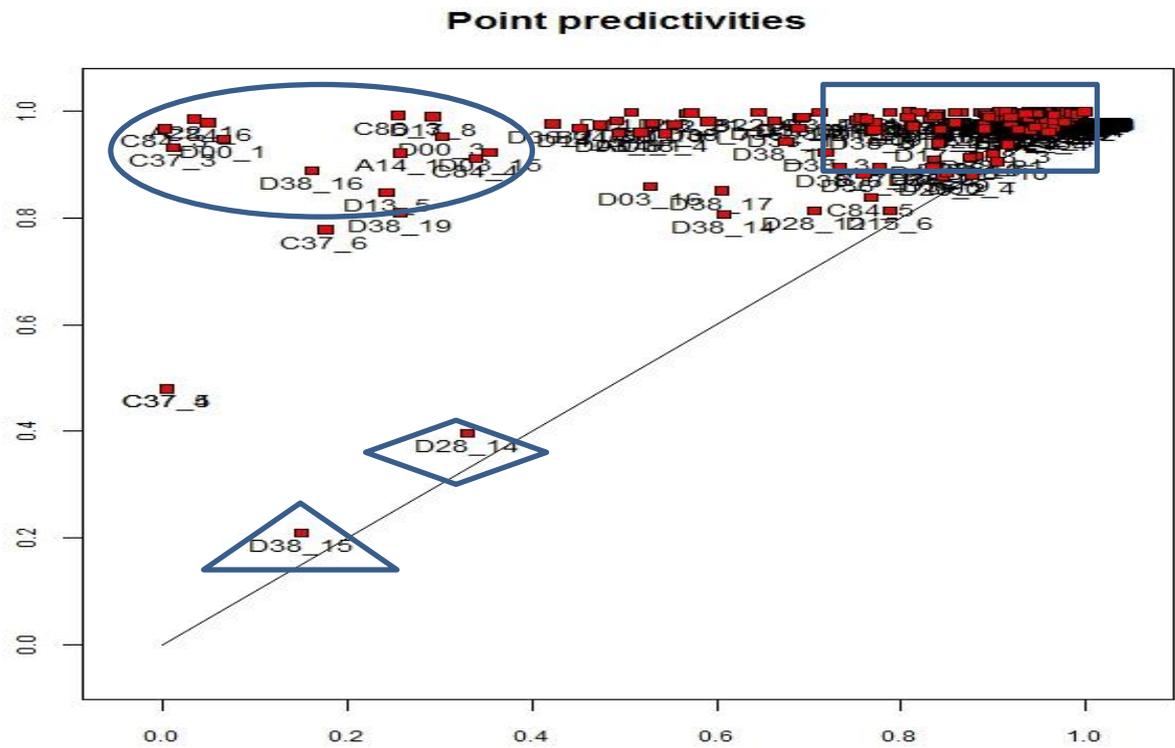
5.5 Calibração biplot

Biplot é um gráfico estatístico, desenvolvido por Gabriel (1971) que demonstra a sobreposição dos dois tipos de gráficos, fornecendo informações adicionais sobre as relações entre as variáveis e observações que não estão disponíveis em qualquer plano individual (JOLLIFFE, 2002). Neste biplot, os pontos representam as amostras de água produzida e os eixos os parâmetros químicos. Na Figura 17, podem ser vistos linhas que se projetam nos eixos nas respectivas posições em que os valores originais, aproximações ótimas, devem ser lidos. A Figura 17, por exemplo, a partir da amostra D13_18, o parâmetro Sódio apresenta um valor em torno de 33.000 mg/L e o parâmetro Bicarbonato apresenta um valor em torno de 1.000 mg/L.

Sugere-se também, a partir dessa interpretação, que a variável Cloreto, na Figura 19, é a que melhor representada no diagrama de eixo predito, na primeira dimensão. Seguido da variável Sódio, que está mais bem representada na segunda dimensão. Entretanto a variável Cálcio, Sulfato, Estrôncio e Brometo apresentam-se razoavelmente representadas no geral, nas duas dimensões. Em contrapartida, a variável Bário, Acetato, Bicarbonato, Ferro Total, Potássio, Lítio encontram-se mal representadas; seguido da variável Magnésio e Formiato que estão extremamente mal representadas nas duas dimensões, em geral.

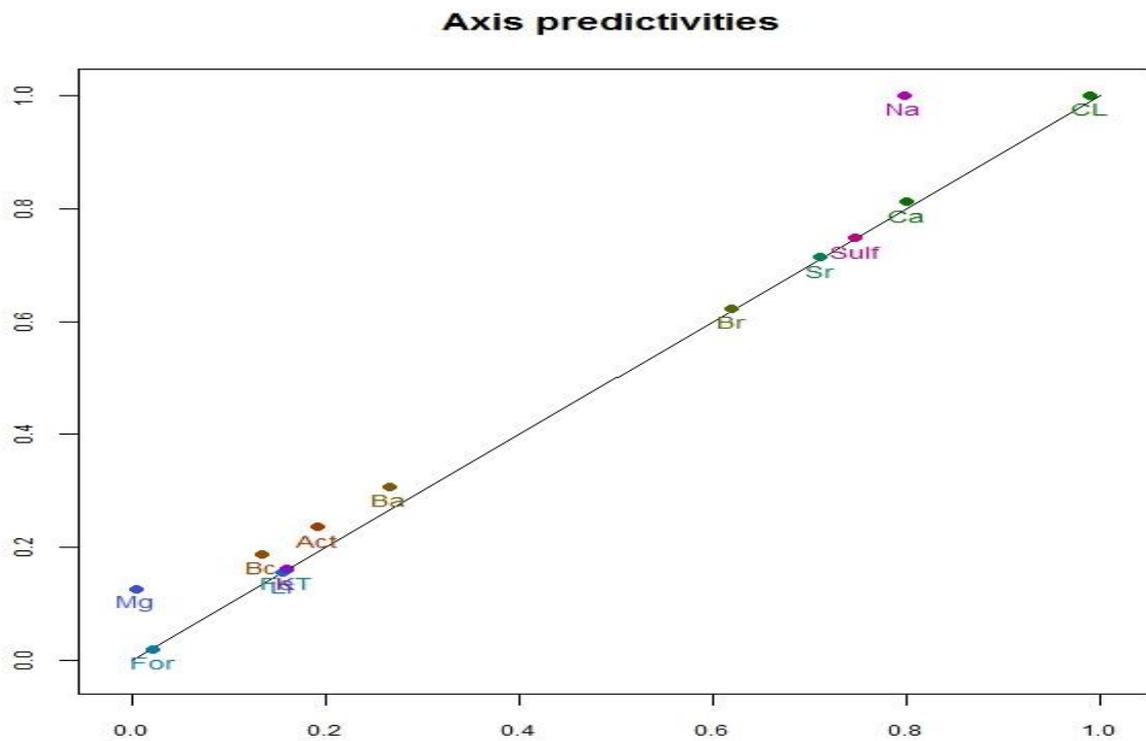
Outra forma de aproximação é o erro absoluto relativo, que pode ser calculado para qualquer amostra em qualquer variável. O erro absoluto pode ser definido pela diferença entre o predito e valores atuais, expresso em porcentagem, para cada variável em particular. Os valores de erros reforçam o que é transmitido pelos pontos preditos para as amostras de água produzida. Na Tabela 8, expressa, o erro absoluto em porcentagem para o campo de produção A em relação ao parâmetro Cloreto (variável melhor representada no eixo preditivo) e ao parâmetro Formiato (variável extremamente mal representada no eixo preditivo).

Figura 18 - PCA pontos preditivos centralizados, amostras de água produzida em escala



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 19 - PCA eixos preditivos centralizados, amostras de água produzida em escala



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Tabela 8 - Erro relativo entre valores atuais e de predição para variável Cloreto e Formiato para o campo de produção A

Cloreto				Formiato			
Amostra	Predição	Atual	RelAbsErr%	Amostra	Predição	Atual	RelAbsErr%
A00_1	48.725,000	48.528,640	0,436	A00_1	19,432	0,017	18,318
A04_1	46.576,190	46.652,200	0,169	A04_1	17,191	36,800	18,500
A07_4	53.253,170	53.071,750	0,403	A07_4	20,872	0,017	19,677
A07_6	63.656,250	63.707,900	0,115	A07_6	21,664	0,017	20,424
A11_3	54.644,320	54.519,260	0,278	A11_3	21,502	0,017	20,270
A11_4	62.548,850	62.494,460	0,121	A11_4	21,834	0,017	20,584
A11_5	62.041,590	62.062,320	0,046	A11_5	20,950	30,280	8,803
A11_6	56.390,040	56.152,800	0,527	A11_6	20,730	14,720	5,670
A11_7	62.302,650	62.310,470	0,017	A11_7	19,971	0,017	18,826
A11_8	64.569,800	64.440,300	0,288	A11_8	23,058	0,017	21,738
A12_1	30.282,820	30.123,990	0,353	A12_1	13,469	0,017	12,691
A14_1	40.086,120	40.023,760	0,139	A14_1	16,811	47,110	28,586
A18_1	49.643,680	49.650,560	0,015	A18_1	18,916	38,799	18,759
A21_1	65.287,930	65.001,120	0,637	A21_1	23,771	0,017	22,411
A21_2	63.784,490	63.713,590	0,158	A21_2	20,629	0,017	19,447
A22_1	40.352,890	40.278,290	0,166	A22_1	17,994	16,209	1,684

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

5.6 Resultados da composição da água produzida

Neste item, apresenta-se uma caracterização química detalhada de água produzida de 36 poços produtores que descartam água produzida no mar, obtida no período de 2009 a 2012. Foram estudados 36 poços produtores situados na região nordeste, bacia do Ceará (A00, A04, A07, A11, A12, A14, A18, A22, B02, B04, B07, B11, B13, B14, B17, B22, B24, C37, C84, C86, D00, D01, D03, D08, D09, D11, D12, D13, D14, D15, D17, D19, D25, D28, D36, D38).

Foram realizados 14 ensaios químicos, incluindo Acetato, Bário, Bicarbonato, Brometo, Cálcio, Cloreto, Estrôncio, Ferro Total, Formiato, Lítio, Magnésio, Potássio, Sódio e Sulfato.

Em geral foram obtidos em média cerca de 70 resultados por poço produtor e cerca de 3000 dados no período de 2009 a 2012. Os resultados são apresentados de forma comparativa em tabelas e gráficos. Na Tabela 9, Tabela 10, Tabela 11 e Tabela 12 são apresentadas o mínimo, máximo, média, mediana e desvio padrão para cada parâmetro estudado para as amostras de água produzida em cada campo produtor, nos períodos 2009 a 2012. O campo produtor A consiste dos seguintes poços produtores: A00, A04, A07, A11, A12, A14, A18, A21, A22; e o campo produtor B consiste dos seguintes poços produtores: B02, B04, B07, B11, B13, B14, B17, B22, B24; depois o campo produtor C dos seguintes poços produtores: C37, C84, C86 e por último o campo produtor D consiste dos seguintes poços produtores: D00, D01, D03, D08, D09, D11, D12, D13, D14, D15, D17, D19, D25, D28, D36, D38.

Tabela 9 - Resultados dos ânions e cátions, em mg/L, para o campo de produção A

Variável	Nº de poços	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Acetato	9	0,01	786,86	303,07	286,68	252,17
Bicarbonato	9	104,35	835,63	511,01	472,48	170,96
Bário	9	2,03	402,90	210,08	260,70	156,70
Brometo	9	112,56	508,11	313,05	340,01	119,76
Cálcio	9	3.180,00	9.468,00	6.248,72	6.739,25	1.843,12
Cloreto	9	30.123,99	65.001,12	53.920,71	55.336,03	10.605,14
Estrôncio	9	150,08	644,20	427,46	441,85	133,48
Ferro Total	9	5,32	107,46	49,31	49,49	26,60
Formiato	9	0,02	47,11	11,51	0,02	17,04
Lítio	9	0,01	12,51	5,65	5,88	4,42
Magnésio	9	505,50	1.217,40	934,00	930,03	187,56
Potássio	9	445,90	2.366,00	930,43	789,35	491,41
Sódio	9	15.255,00	34.625,00	26.150,31	27.105,00	5.133,07
Sulfato	9	0,02	2.135,84	252,21	17,80	547,51

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Tabela 10 - Resultados dos ânions e cátions, em mg/L, para o campo de produção B

Variável	Nº de poços	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Acetato	9	0,01	625,71	174,33	96,59	205,96
Bicarbonato	9	307,13	708,50	481,67	441,57	126,47
Bário	9	0,00	237,30	63,35	0,34	84,04
Brometo	9	41,95	384,46	147,60	98,86	104,45
Cálcio	9	511,11	7.685,50	2.846,60	940,70	2.727,50
Cloreto	9	20.004,44	55.876,29	32.468,18	23.038,96	14.100,30
Estrôncio	9	21,10	560,90	186,68	42,15	202,30
Ferro Total	9	0,01	79,71	18,23	11,30	19,72
Formiato	9	0,02	74,19	9,37	0,02	13,57
Lítio	9	0,01	16,03	4,22	2,80	3,74
Magnésio	9	636,50	1.817,00	947,64	919,90	250,05
Potássio	9	240,50	730,05	430,88	370,20	125,63
Sódio	9	9.163,50	27.645,00	16.340,22	13.356,00	5.695,69
Sulfato	9	0,02	4.010,54	1.563,88	1.810,56	1.285,84

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Tabela 11 - Resultados dos ânions e cátions, em mg/L, para o campo de produção C

Variável	Nº de poços	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Acetato	3	51,07	458,86	280,08	297,50	162,22
Bicarbonato	3	346,77	709,19	483,18	463,52	143,62
Bário	3	1,65	128,25	50,45	6,48	59,64
Brometo	3	189,28	815,32	277,91	210,55	202,78
Cálcio	3	1.352,40	4.781,00	3.385,38	3.840,50	1.016,74
Cloreto	3	39.335,32	45.319,28	42.117,28	42.384,02	1.817,73
Estrôncio	3	116,28	372,90	230,43	222,25	66,91
Ferro Total	3	2,12	42,10	20,30	26,08	16,87
Formiato	3	0,02	35,50	14,67	16,21	13,00
Lítio	3	0,01	16,82	4,00	0,92	5,76
Magnésio	3	279,00	1.230,50	743,88	644,95	301,06
Potássio	3	93,70	626,10	375,33	482,80	236,22
Sódio	3	16.610,00	29.760,00	22.518,33	21.235,00	3.969,01
Sulfato	3	0,02	686,53	315,30	187,78	299,50

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Tabela 12 - Resultados dos ânions e cátions, em mg/L, para o campo de produção D

Variável	Nº de poços	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Acetato	16	0,01	1.541,01	545,75	519,39	371,96
Bicarbonato	16	133,36	1.910,33	793,41	679,88	401,47
Bário	16	0,00	86,35	18,96	6,86	22,43
Brometo	16	56,43	367,78	225,10	229,93	62,98
Cálcio	16	659,75	5.868,50	3.700,04	3.538,50	1.183,19
Cloreto	16	20.506,41	55.640,19	43.600,67	46.027,57	7.932,37
Estrôncio	16	0,05	440,50	229,45	247,45	97,55
Ferro Total	16	0,01	120,18	31,52	26,88	27,69
Formiato	16	0,02	106,01	20,41	13,88	24,03
Lítio	16	0,01	14,36	3,60	3,43	3,51
Magnésio	16	642,00	1.889,50	1.034,17	972,78	273,83
Potássio	16	135,10	700,55	380,16	383,03	106,97
Sódio	16	10.875,00	32.940,00	22.603,85	23.377,50	4.661,29
Sulfato	16	0,02	3.161,17	440,32	130,67	679,54

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

A seguir são relacionados comentários sobre as análises realizadas nas águas produzidas coletadas no período de 2009 a 2012 para ânions e cátions. No apêndice B estão todos os resultados para os 36 poços produtores onde são apresentados o mínimo, máximo, média, mediana e desvio padrão para cada parâmetro estudado, nos períodos 2009 a 2012: E no apêndice C estão todos os resultados por parâmetro analisado, para os 36 poços produtores.

5.6.1 Resultado de ânions

Neste item são expostos os resultados dos ânions no período de 2009 a 2012, para o campo produtor A, campo produtor B, campo produtor C e campo produtor D, respectivamente.

Acetato

O valor de mediana para o ânion acetato estudado foi de 439,86 mg/L para 36 poços produtores (APÊNDICE B). Para os campos de produção separadamente obtiveram-se, 286,68 mg/L para o campo de produção A, 96,59 mg/L para o campo de produção B, 297,50 mg/L para o campo de produção C e 519,39 para o campo de produção D. Dentre os campos produtores estudados o que apresentou a maior quantidade de acetato na água produzida foi o D38_15 (1.541,01 mg/L) e a que apresentou a menor quantidade de água produzida foi a campo produtor B13_1, B13_2 e B14_5 (0,01 mg/L). A

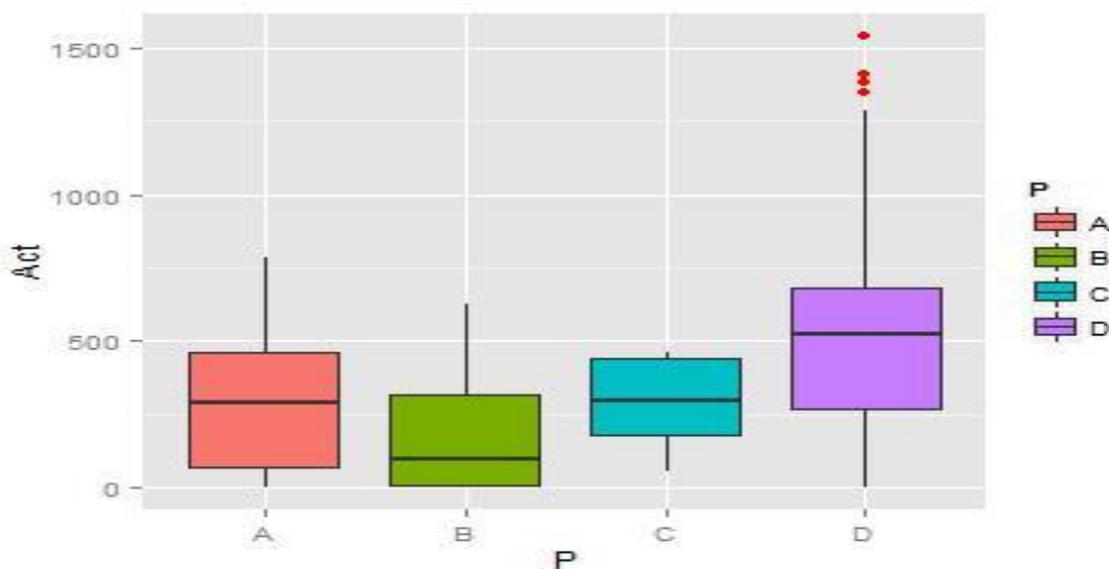
Tabela 13 e a Figura 20 apresentam os resultados do Acetato considerando todas as amostras estudadas em 2009 a 2012.

Tabela 13 - Concentrações de Acetato (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Acetato	A	0,01	786,86	303,07	286,68	252,17
	B	0,01	625,71	174,33	96,59	205,96
	C	51,07	458,86	280,08	297,50	162,22
	D	0,01	1.541,01	545,75	519,39	371,96

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 20 - Variabilidade do Acetato (mg/L) na composição de água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

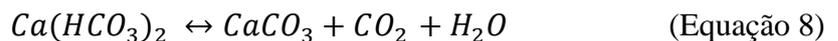
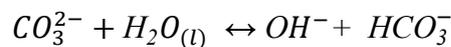
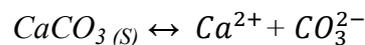
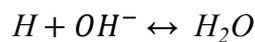
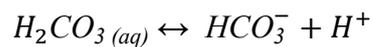
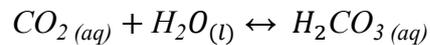
É importante a análise do ânion acetato, porque durante o processo de migração do petróleo. Este óleo pode sofrer alterações como a biodegradação. A biodegradação é um processo de alteração do óleo cru por diferentes microrganismos (PALMER, 1993 *apud* CRUZ, MARSAIOLI, 2012). Os hidrocarbonetos, nesse processo, são usados inicialmente pelos microrganismos como fonte de energia (doadores de elétrons), e os nutrientes (oxigênio molecular, nitratos, sulfatos ou íon férrico), que são essenciais para a atividade microbiana, são usados como receptores de elétrons. Ao final desse processo, os hidrocarbonetos são transformados em metabólitos, tais como ácidos orgânicos, entre eles, acetato e formiato e/ou gás carbônico; levando, com isso, a uma diminuição do teor de hidrocarbonetos saturados e conseqüentemente do grau API (American Petroleum Institute) do óleo (ROVEN, 2008 *apud* CRUZ, MARSAIOLI, 2012).

Assim com esse processo, ocorre um aumento quantitativo, tanto na densidade, quanto na viscosidade e na composição do óleo: asfaltenos, metais, enxofre, no teor de acidez (formação de ácidos carboxílicos e fenóis). Levando, então, a uma redução na produção e na eficiência do refino; com isso, aumentando os custos do processo (LARTER *et al.* 2005 *apud* CRUZ, MARSAIOLI, 2012).

Bicarbonato

Na Tabela 14 e a Figura 21, os campos de produção possuem medianas próximas. Aproximadamente, 472,48 mg/L para o campo de produção A, de 441,57 mg/L para o campo de produção B, de 463,52 mg/L para o campo de produção C. Exceto para o campo de produção D, que é a mediana que se destaca entre os campos produtores, por apresentar maiores valores nos resultados e alguns resultados outliers.

Grandes quantidades de Bicarbonato podem gerar incrustações a partir da precipitação dos sais como carbonatos. Estas incrustações tendem a se depositar nas paredes das tubulações e causar problemas como redução de pressão, diminuição do escoamento da produção e conseqüente aumento no consumo de energia. Além disso, como a incrustação não é homogênea, e sim, heterogênea, tendendo a formação de micro-pilhas ou pilhas, levando a corrosão por pite, na superfície metálica. Isso ocorre porque com a diminuição da pressão e / ou aumento da temperatura de uma solução salina; ocorre uma redução na solubilidade do sal (mais comumente estes levar à precipitação de escamas de carbonato, tais como CaCO_3) conforme Equação (BINMERDHAH.; YASSIN; MUHEREI, 2009).



Uma forma de correção é acidificação da água do mar através da adição de pequenas quantidades de qualquer substância ácida que seja solúvel em água e mais forte do que o ácido carbônico (por exemplo, ácido sulfúrico). Pois a química de faixa alcalina (ácido carbônico, e bicarbonato de sódio e íons de carbonato) é dependente do pH. Uma vez que a

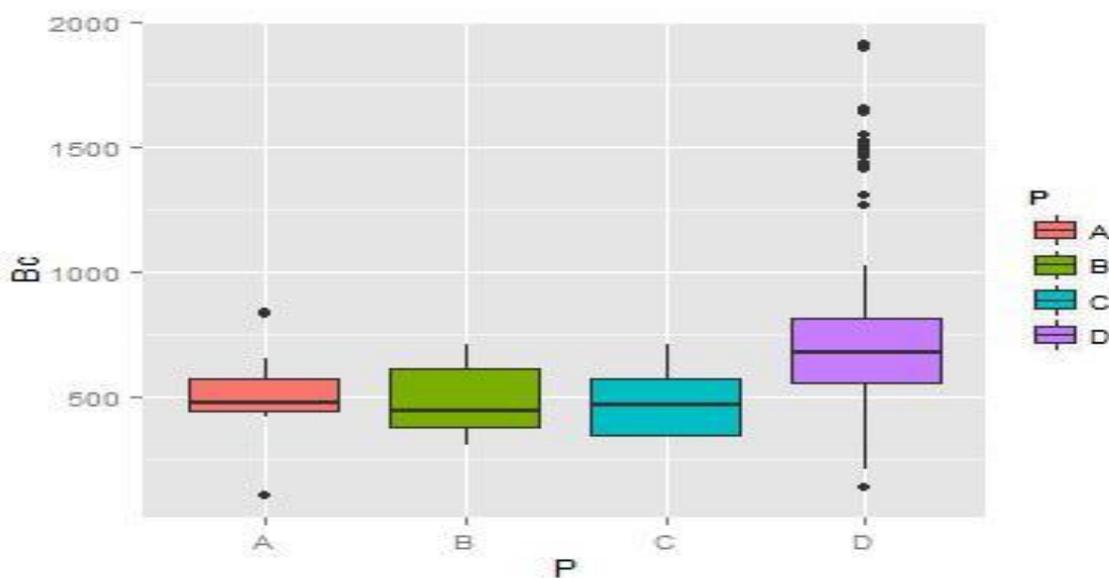
água do mar é acidificada suficientemente, bicarbonato irá ser convertido em dióxido de carbono e dióxido de carbono produzido será retirado em uma torre de remoção (BADER, 2007).

Tabela 14 - Concentrações de Bicarbonato (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Bicarbonato	A	104,35	835,63	511,01	472,48	170,96
	B	307,13	708,50	481,67	441,57	126,47
	C	346,77	709,19	483,18	463,52	143,62
	D	133,36	1.910,33	793,41	679,88	401,47

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 21- Variabilidade do Bicarbonato (mg/L) na composição de água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Brometo

As concentrações de Brometo se situaram na 112,56 mg/L a 815,32 mg/L com mediana 223,85 mg/L para 36 poços produtores. A Tabela 15 apresentam os resultados do Brometo considerando todas as amostras estudadas em 2009 a 2012.

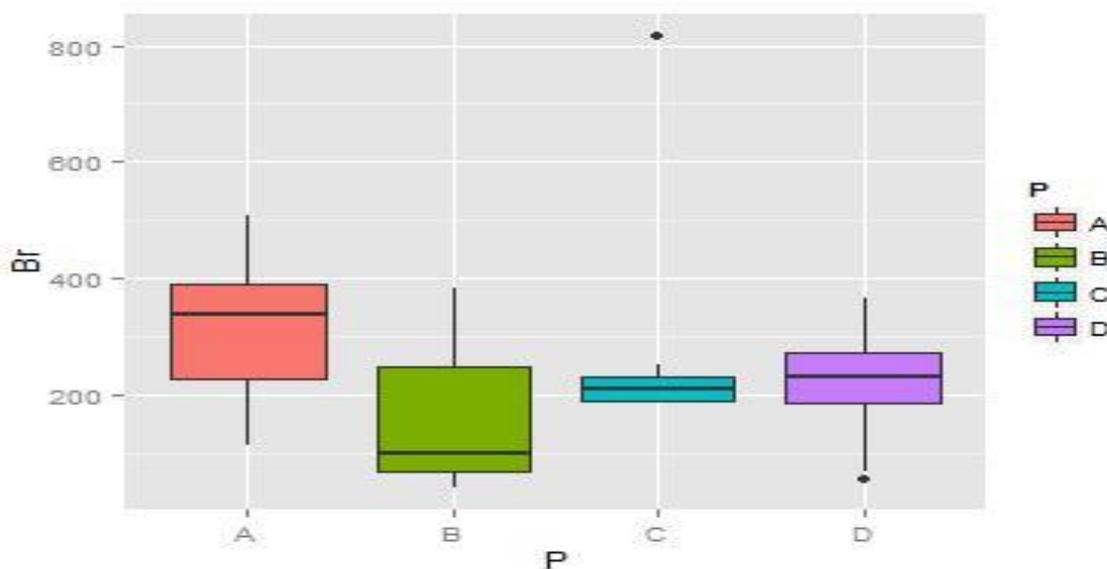
Na Figura 22, os campos de produção A e B apresentam valores assimétricos, indicando dispersão dos resultados; já, os campos de produção C e D apresentam resultados inversos, ou seja, simétricos.

Tabela 15 - Concentrações de Brometo (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Brometo	A	112,56	508,11	313,05	340,01	119,76
	B	41,95	384,46	147,60	98,86	104,45
	C	189,28	815,32	277,91	210,55	202,78
	D	56,43	367,78	225,10	229,93	62,98

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 22 - Variabilidade do Brometo (mg/L) na composição de água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Um dos materiais mais utilizados na indústria petrolífera é o aço inoxidável, devido à alta resistência à corrosão. Esses tipos de aços são ligas de ferro e cromo com o teor de cromo em torno de 11 %. Mas, apesar de sua alta resistência, esse tipo de aço pode oxidar, ocasionando a corrosão do tipo pite, quando em contato com sais presentes na água do mar promovendo a modificação de sua aparência e estrutura (TSUTSUMI *et al.*, 2007). Sua modificação, que consiste na desintegração de uma fina camada passiva formada no óxido do metal; é devido à ação, dentre outros íons, do íon Brometo e Cloreto (SHIFLER, 2005;

RAMÍREZ, 2011; SOAREZ, 2014). Esses íons podem substituir as moléculas de água nas regiões não cobertas pela essa fina camada, criando complexos halogeneto/metálico (SEDRICKS, 1986 *apud* MAGNABOSCO, 2001). Sendo esses complexos solúveis; são, portanto, facilmente removíveis. Expondo, então, o metal ao meio corrosivo, liberando os íons em questão: tendo início ao processo auto catalítico que origina a corrosão por pite (KANEKOA, ISAACS, 2000; LEE *et al.*, 2005).

Cloreto

A maior concentração média de cloreto encontrada foi a do campo A de 53.920,71 mg/L. Uma concentração média de cloreto próxima a esse valor foi encontrada por Macedo (2009) para amostras de águas produzidas, no valor de 53.250,00 mg/L. O valor de mediana para o ânion cloreto estudado foi de 45.127,14 para 36 poços produtores (APÊNDICE B). A faixa de concentração se situa em 65.001,12 (A21_1) a 20.004,44 mg/L (B14_2) (Tabela 16).

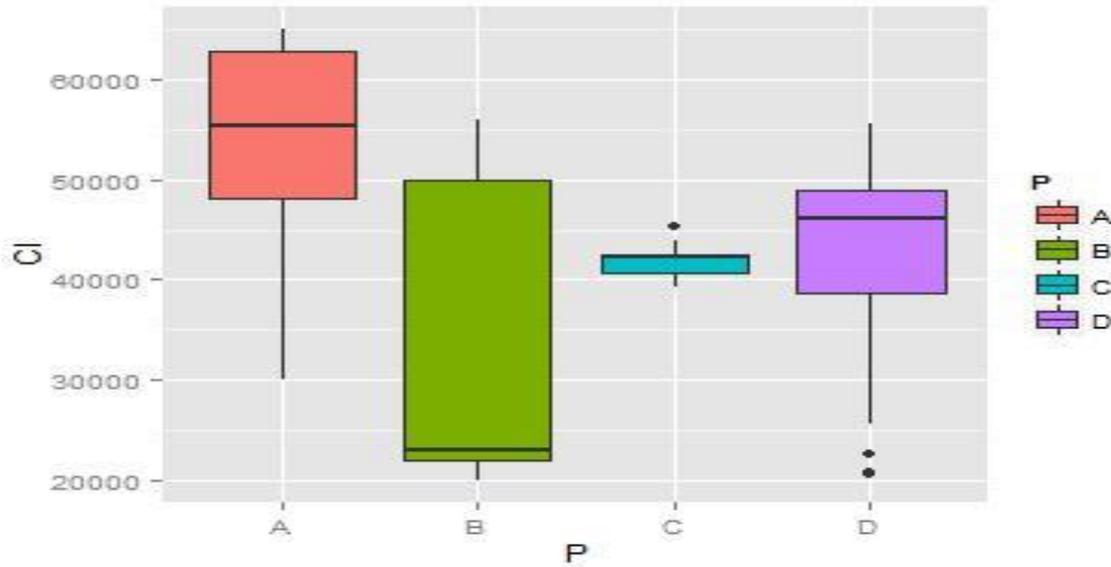
Na Figura 23, o campo produtor A, apresenta os maiores valores do parâmetro Cloreto em relação aos outros campos produtores e também se pode observar que o campo de produção B apresenta grande discrepância nos resultados.

Tabela 16 - Concentrações de Cloreto (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Cloreto	A	30.123,99	65.001,12	53.920,71	55.336,03	10.605,14
	B	20.004,44	55.876,29	32.468,18	23.038,96	14.100,30
	C	39.335,32	45.319,28	42.117,28	42.384,02	1.817,73
	D	20.506,41	55.640,19	43.600,67	46.027,57	7.932,37

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 23 - Variabilidade do Cloreto (mg/L) na composição da água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

O efeito do cloreto de sódio, na corrosão, se deve ao fato desse sal ser um eletrólito forte, ocasionando, portanto, aumento de condutividade, que é fundamental no mecanismo eletroquímico de corrosão.

A corrosão localizada em aços inoxidáveis pode se manifestar de várias formas como corrosão por pite ou corrosão sob tensão, em meios agressivos, como nesse caso, o cloreto, muito abundante em água do mar. Vale ressaltar que a influência desse ânion, na corrosão é através da destruição da passivação dos aços inoxidáveis e das ligas de alumínio, porque o íon Cloreto atua como catalizador para o oxigênio (DANTAS, 1988). Sendo o Ferro, um dos elementos constituintes do aço, corroído mais rapidamente em soluções diluídas de NaCl (efeito de sais dissolvidos), porque o oxigênio dissolvido pode atingir as áreas catódicas (ação despolarizante), consumindo os elétrons gerados na reação anódica, implicando num aumento de velocidade da corrosão conforme a Equação (GENTIL, 1996; RAMÍREZ, 2011).



Uma das formas de proteção é uso de inibidores, isolamento elétrico dos materiais utilizados com potenciais diferentes, uso de materiais de potenciais próximos, aplicação de revestimentos protetores e proteção catódica (GENTIL, 1996).

Formiato

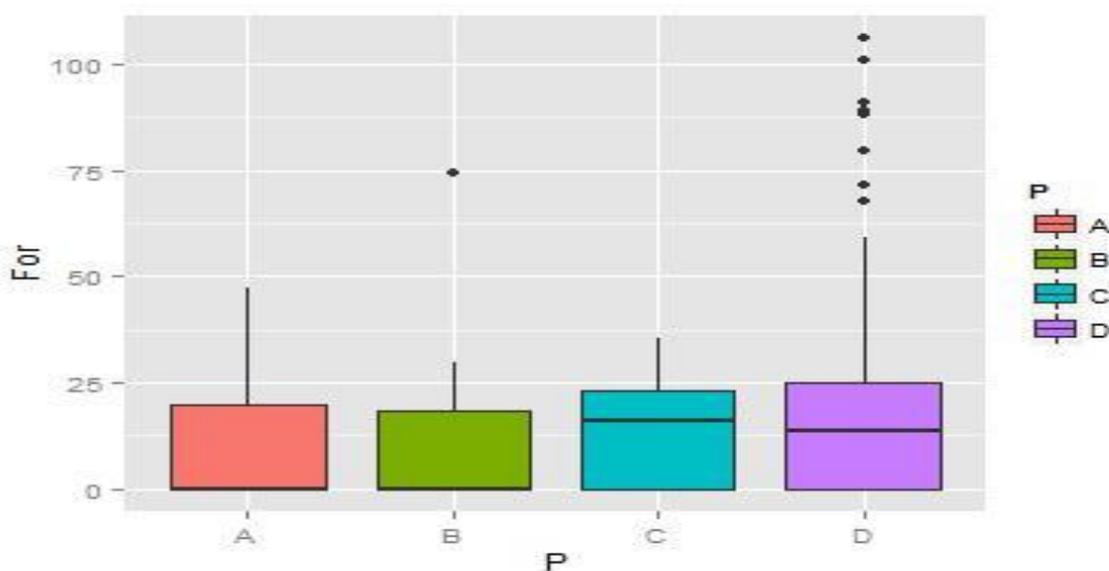
Ao observar a Tabela 17, as concentrações máximas de Formiato se situaram na 106,01 mg/L a 0,02 mg/L. Os campos de produção A e B apresentam uma maior assimetria na distribuição dos dados em relação ao campo D, que é simétrico, conforme Figura 24.

Tabela 17 - Concentrações de Formiato (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Formiato	A	0,02	47,11	11,51	0,02	17,04
	B	0,02	74,19	9,37	0,02	13,57
	C	0,02	35,50	14,67	16,21	13,00
	D	0,02	106,01	20,41	13,88	24,03

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 24 - Variabilidade do Formiato (mg/L) na composição de água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Sulfato

Na Tabela 18, a faixa de concentração máxima se situa em 4.010,54 mg/L. a 686,53 mg/L. A mediana do campo B, 1.810,56 mg/L, apresentou resultado semelhante ao encontrado no estudo de Bader (2007) no Kuwait, 1770 mg/L. E a mediana do campo C, apresentou valores próximos aos encontrados em Sousa, E. (2010), 187,78 mg/L. Dentre os campos produtores estudados o que apresentou a menor quantidade de água produzida foi o campo produtor D, 0,021 mg/L, nas amostras água produzida D38_3, D38_4, D38_5.

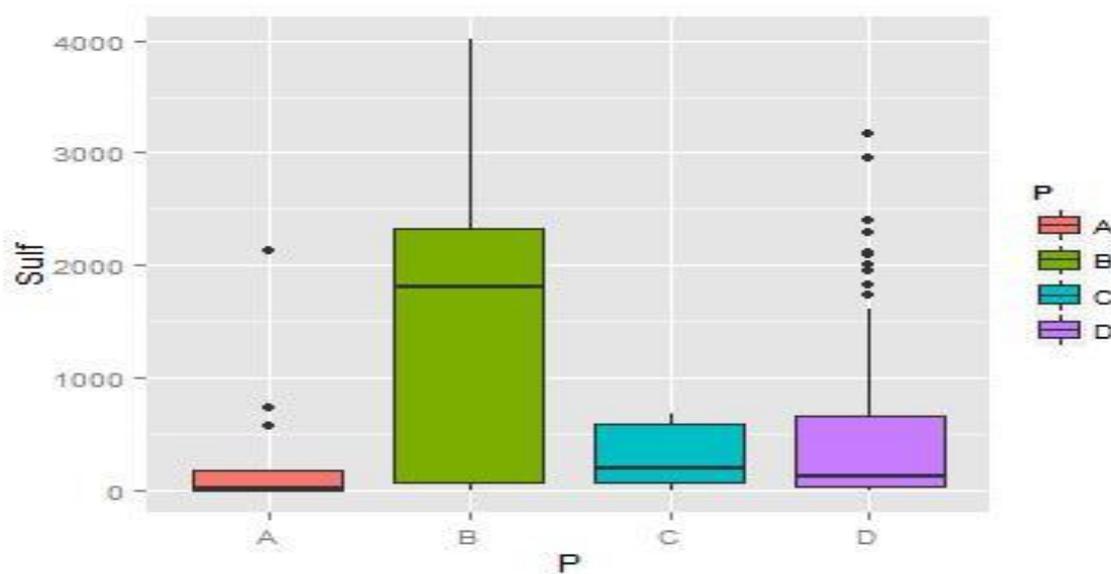
Os campos de produção A, B, C e D apresentaram disparidade nos resultados de sulfato, com ênfase para o campo de produção B, devido a sua grande dispersão nos resultados como se verifica na Figura 25.

Tabela 18 - Concentrações de Sulfato (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Sulfato	A	0,02	2.135,84	252,21	17,80	547,51
	B	0,02	4.010,54	1.563,88	1.810,56	1.285,84
	C	0,02	686,53	315,30	187,78	299,50
	D	0,02	3.161,17	440,32	130,67	679,54

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 25 - Variabilidade do Sulfato (mg/L) na composição de água produzida

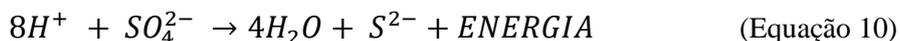


Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

O controle do sulfato é importante para indústria petrolífera, pois a supersaturação desse ânion associado aos cátions Cálcio, Bário e Estrôncio, formam precipitados de sulfato, que resultam em problemas operacionais, como perda de pressão do fluido devido à redução do diâmetro da tubulação, que por sua vez, pode levar ao custo de capital adicional e custo substancial operacional. Esses precipitados ocorrem, principalmente, pela mistura de águas incompatíveis que interagem provocando a precipitação de CaSO_4 , BaSO_4 e/ou SrSO_4 . Vale enfatizar que esses depósitos de sulfato são difíceis de remover, são aderentes, quase insolúveis em ácidos minerais ou outros solventes comuns, e de difícil remoção mecânica (RHUDY *et al.*, 1994 *apud* BADER, 2007; EL-SAID, RAMZI, ABDEL-MOGHNY, 2009).

É importante destacar, que é comum a prática do uso da água do mar, devido a sua disponibilidade, nas operações de injeção, independentemente das elevadas concentrações de sulfato, para em seguida, tentar remediar os problemas gerados. Essa medida deve ser analisada, pois esses precipitados de sulfato podem causar severas restrições ao fluxo dentro do raio de drenagem, no interior da formação, dentro do poço, e no processamento e nos equipamentos (BADER, 2007). Devendo esses fatos ser levados em consideração no planejamento do gerenciamento e no tratamento da água produzida ou injetada, incluindo a decisão de como será feita a mistura da água do mar com a água produzida, no tratamento da água produzida e na frequência de operações para remoção das incrustações (PATRICIO, 2006).

Outros problemas associados à água produzida é a redução de Sulfato a Sulfeto, pela atividade dos microrganismos, favorecendo o surgimento da corrosão em sistemas de processamento de óleo e gás. Esse tipo de corrosão pode ser produzido por bactérias redutoras de sulfato, como as do gênero *Desulfovibrio*. São bactérias anaeróbias que retiram a energia necessária aos seus processos metabólicos das reações de oxirredução como:



A corrosão em poços de petrolíferos se caracteriza pela presença de tubérculos, embaixo dos quais se notam pites profundos. E apresenta como produto de corrosão, sulfeto e hidróxido de ferro (insolúvel), como pode se observar na Equação:



A precipitação de sulfetos em reservas de petróleo pode reduzir a permeabilidade dos poços e a produção do gás sulfídrico (tóxico), que pode representar um perigo à saúde dos trabalhadores de plataformas, além de diminuir a qualidade do combustível fóssil pelo souring (intensa geração de gás sulfídrico) da reserva (SEGUI, 2009; SALANITRO *et al.*, 1993, *apud* BADER, 2007; GENTIL, 1996).

Uma forma de proteção para corrosão induzida por esse tipo de microorganismo seria (GENTIL, 1996):

- a) Proteção catódica;
- b) Emprego de biocidas;
- c) Limpar periodicamente o sistema quando ele tiver incrustações. Em sistemas parados, efetua-se um tratamento químico como ácido clorídrico com inibidores de corrosão. Para sistemas em operação, utiliza-se tratamento mecânico como raspadores com lâminas de aço ou pigs de espuma de poliuretano.
- d) Dentre outros.

5.6.2 Resultado de metais

Neste item são expostos os resultados dos ânions no período de 2009 a 2012, para os campos produtores A, B, C e D. Algumas amostras apresentaram baixa concentração para os elementos Bário, Estrôncio, Ferro Total e Lítio. Esses elementos em alguns casos ficaram próximos ao limite de detecção. Sendo dificultada a análise pela alta salinidade dessas amostras de água produzida; utilizou-se, então, do artifício da diluição para análise em elementos ao nível de traços.

Bário

A faixa de maior concentração de Bário observada na Tabela 19 é a 86,35 mg/L 402,90 mg/L. A mediana para os campos de produção B é 0,34 mg/L, mostrando um resultado próximo de Gabardo (2007) expressou em seu trabalho, 1 mg/L. Na Figura 26, é notória a grande discrepância dos valores de Bário nos campo de produção A, B, C e D em ordem decrescente.

O principal problema relacionado à presença desse elemento está relacionado ao seu descarte, se deve a sua capacidade de bioacumulação na cadeia alimentar. Em grande concentração, esse elemento pode ser tóxico, principalmente na forma de composto solúveis, como acetato, cloreto, nitrato, sulfeto. Assim como, em composto como carbonatos e hidróxido (GAD, 2005).

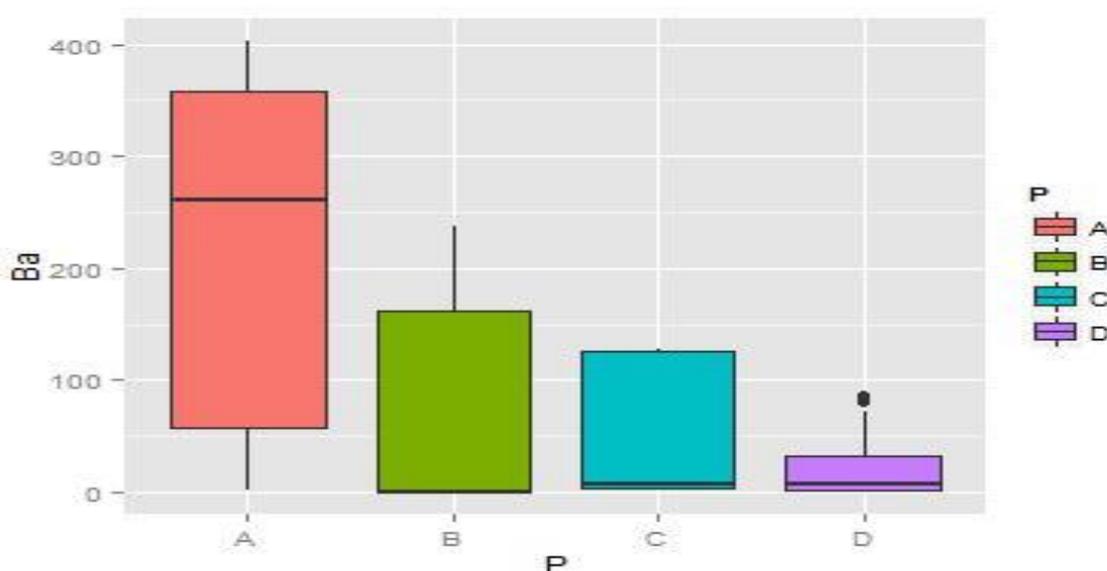
Além disso, a alta concentração de Bário pode ser prejudicial quando é utilizada para reinjeção em poços. Pois, o Bário pode reagir com o ânion sulfato formando incrustações em tubulações (BARBOSA, 2011). O sulfato de bário é o de mais difícil remoção por ser o mais insolúvel, dentre os compostos formados dos ânions Sulfato. Além disso, a precipitação destas incrustações pode vir associada com a presença de íons rádio que irão co-precipitar com o Bário e gerar resíduos radioativos, cuja remoção e descarte são perigosos e dispendiosos (PATRICIO, 2006).

Tabela 19 - Concentrações de Bário (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Bário	A	2,03	402,90	210,08	260,70	156,70
	B	0,01	237,30	63,35	0,34	84,04
	C	1,65	128,25	50,45	6,48	59,64
	D	0,01	86,35	18,96	6,86	22,43

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 26 - Variabilidade do Bário (mg/L) na composição de água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Cálcio

O campo de produção B apresentou uma grande assimetria nos resultados de Cálcio, seguido pelo campo de produção A, depois do campo de produção C, como se observa na Figura 27. A maior média verificada é de 6.248,72 mg/L relacionada ao campo de produção A (Tabela 20). As concentrações de Cálcio se situa entre 9.468,00 mg/L a 659,75 mg/L.

A mediana do campo de produção B, 940,70 mg/L, assemelha-se aos resultados apresentados no trabalho de Barbosa (2011), Lima (2008) e Sousa, E. (2010), cujos valores são respectivamente, 1.000 mg/L, 1.150 mg/L e 1.040,6 mg/L.

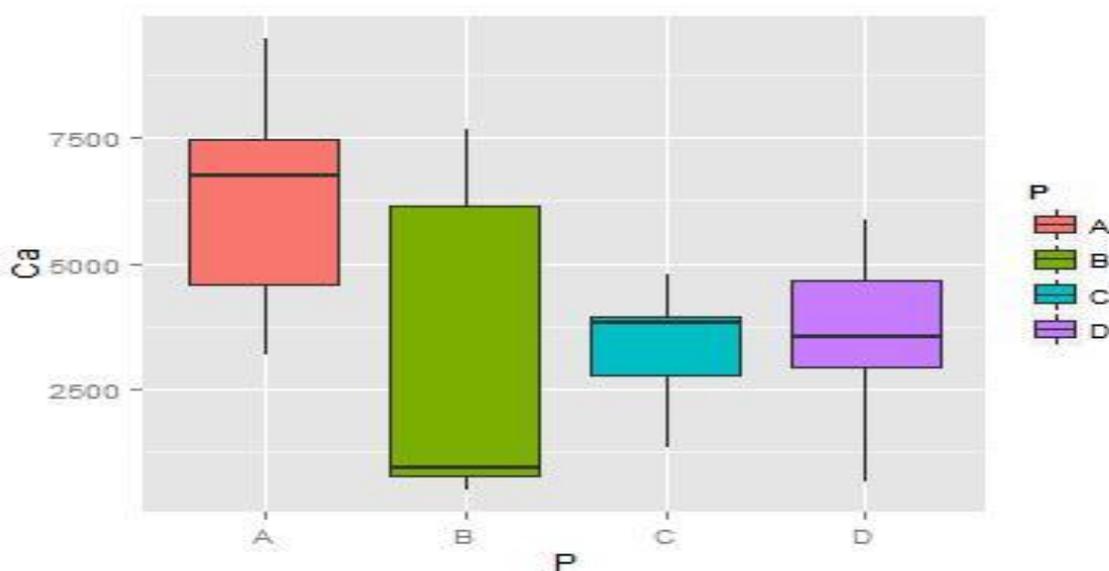
A formação de calcário pode ocorrer nas perfurações ou em instalações de superfície; por isso, o Cálcio é um grande problema na indústria de petróleo. Quando as formações dessas escamas ligam linhas de produção e equipamentos, essas prejudicam o fluxo de fluidos. Sua consequência poderia ser a falha na produção, nos equipamentos, aumento do custo de manutenção, e uma diminuição global na eficiência da produção. A falha de equipamentos de produção e instrumentos pode resultar em riscos de segurança (YEBOAH *et al.*, 1993 *apud* BINMERDHAH; YASSIN; MUHEREI, 2010).

Tabela 20 - Concentrações de Cálcio (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Cálcio	A	3.180,00	9.468,00	6.248,72	6.739,25	1.843,12
	B	511,11	7.685,50	2.846,60	940,70	2.727,50
	C	1.352,40	4.781,00	3.385,38	3.840,50	1.016,74
	D	659,75	5.868,50	3.700,04	3.538,50	1.183,19

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 27 - Variabilidade do Cálcio (mg/L) na composição de água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Estrôncio

Em relação ao parâmetro Estrôncio, o campo de produção B apresenta grande discrepância nos seus resultados (Figura 28), possuindo valores extremos da faixa de 560,90 mg/L a 21,10 mg/L. Em contrapartida, o campo de produção C, apresentou grande simetria em seus resultados, expondo faixa de valores de 372,90 a 116,26 (Tabela 21).

O campo de produção B apresentou mediana, 42,15 mg/L de Estrôncio. Já, os trabalhos de Barbosa (2011) apresentaram 30,5 mg/L, e Sousa, E. (2010) apresentaram 33,5 mg/L, valores muito próximos do presente estudo.

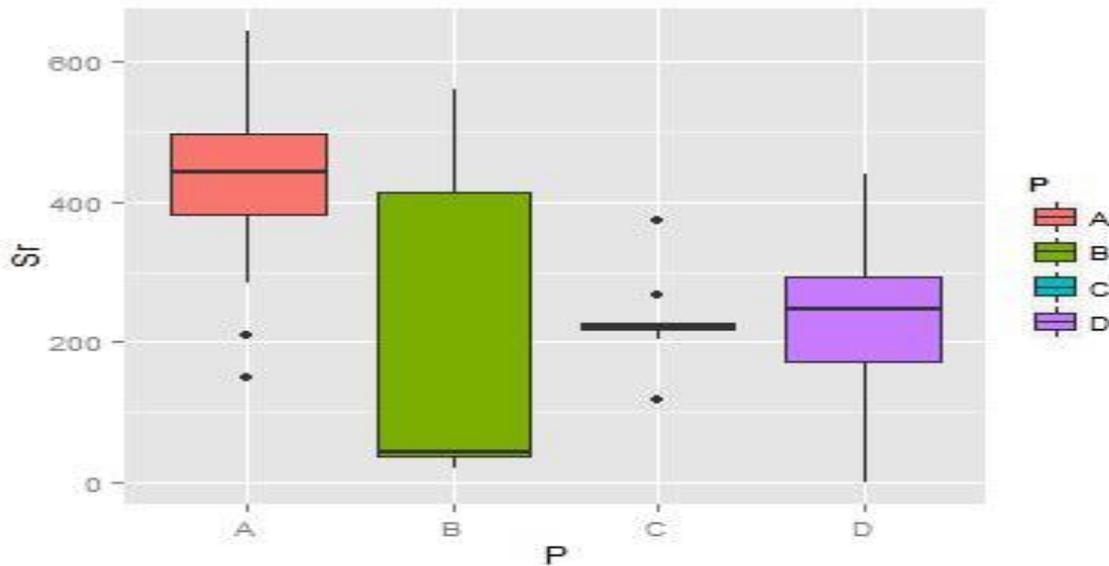
O controle da concentração da variável Estrôncio é muito importante na água produzida, pois este cátion pode reagir com o ânion Sulfato formando compostos pouco solúveis. Tendendo a formar incrustações nos processos de produção de petróleo, gerando aumentos nos custos de manutenção.

Tabela 21 - Concentrações de Estrôncio (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Estrôncio	A	150,08	644,20	427,46	441,85	133,48
	B	21,10	560,90	186,68	42,15	202,30
	C	116,28	372,90	230,43	222,25	66,91
	D	0,05	440,50	229,45	247,45	97,55

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 28 - Variabilidade do Estrôncio (mg/L) na composição de água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Ferro Total

Na Figura 29, os campos de produção A e D pode verificar-se a simetria nos resultados. Entretanto, os resultados apresentados para os campos de produção B e C demonstram uma ligeira dispersão nos resultados. A Tabela 22 relata com valor máximo para Ferro Total 372,90 mg/L e mínimo 0,01 (limite de detecção).

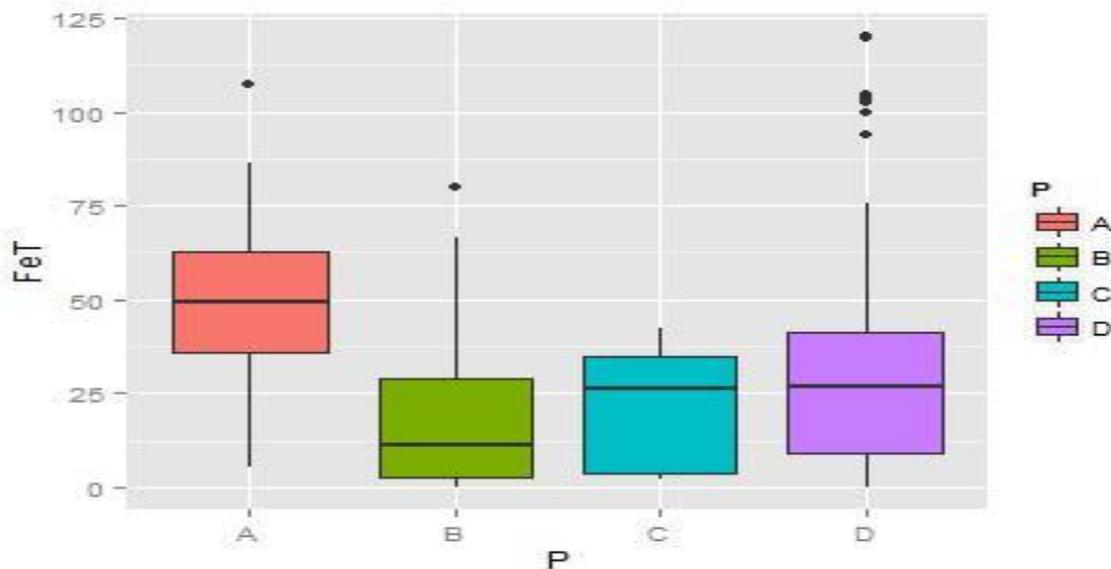
O Ferro pode se hidrolisar formando soluções ácidas, ficando água com pH menor que 7, podendo ocorrer corrosão com desprendimento de hidrogênio (DANTAS, 1988). Como efeito da corrosão, existe a formação e deposição de sulfeto de ferro que, com o tempo, obstrui o local em que a água está sendo injetada (SILVA, 2000).

Tabela 22 - Concentrações de Ferro Total (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Ferro Total	A	5,32	107,46	49,31	49,49	26,60
	B	0,01	79,71	18,23	11,30	19,72
	C	116,28	372,90	230,43	222,25	66,91
	D	0,01	120,18	31,52	26,88	27,69

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 29 - Variabilidade do Ferro Total (mg/L) na composição de água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Lítio

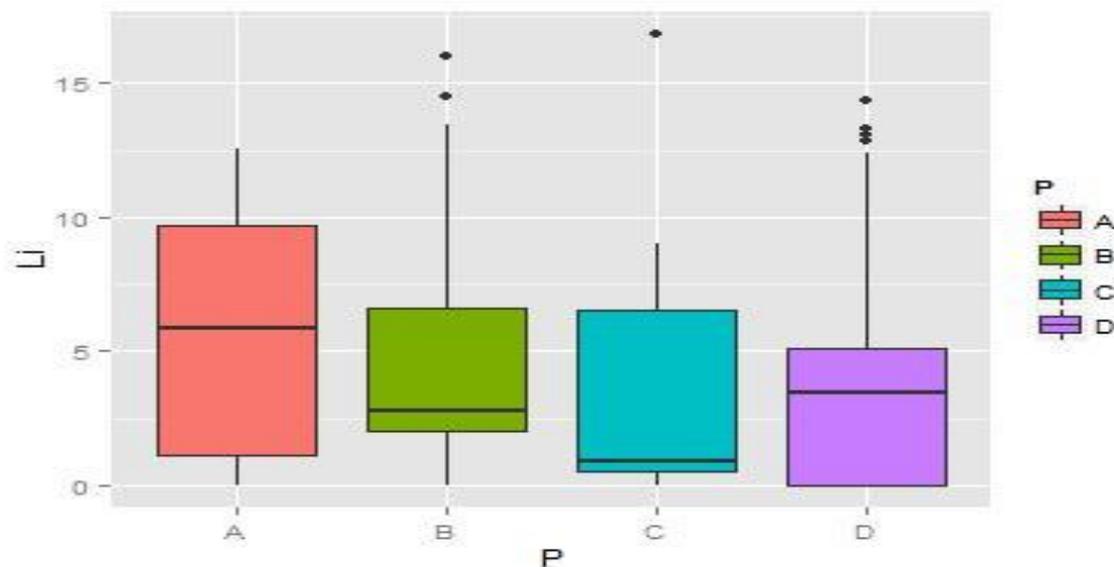
O valor de mediana para o ânion Lítio estudado foi de 3,34 mg/L para 36 poços produtores (APÊNDICE B). Na Tabela 23, a maior média se visualiza no campo de produção A, 5,65 mg/L; cujo campo de produção apresenta boa simetria nos valores encontrados. Já, os campos de produção D, B e C demonstram como pode ser observada através da Figura 30, dispersão nos resultados.

Tabela 23 - Concentrações de Lítio (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Lítio	A	0,01	12,51	5,65	5,88	4,42
	B	0,01	16,03	4,22	2,80	3,74
	C	0,01	16,82	4,00	0,92	5,76
	D	0,01	14,36	3,60	3,43	3,51

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 30 - Variabilidade do Lítio (mg/L) na composição de água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Magnésio

Observando a Figura 31, pode-se concluir visualmente que os três campos de produção A, B e D apresentam medianas muito próximas e podem ser confirmadas através dos valores dessas medianas 930,03 mg/L, 919,90 mg/L e 972,78 mg/L (Tabela 24). Esses resultados encontram-se semelhante aos estudos de Barbosa (2011) e Sousa, E. (2010), cujos valores para esse parâmetro são 900 mg/L e 850,06 mg/L, respectivamente.

Entretanto, os resultados dos campos de produção D mostra uma disparidade na distribuição dos dados, em relação aos outros campos de produção, apresentando mediana 644,95 mg/L.

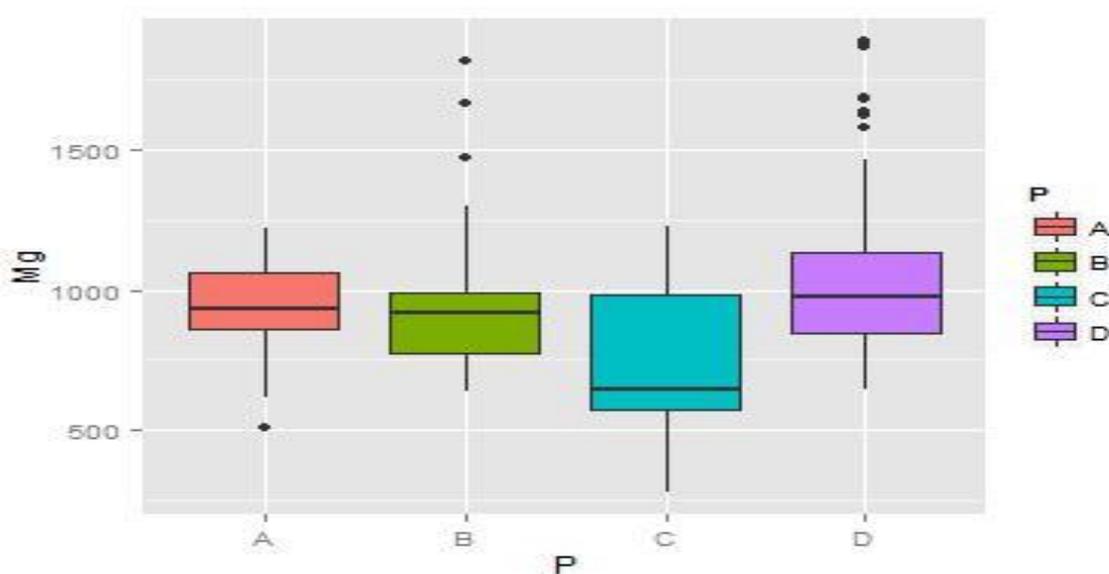
O cátion Magnésio juntamente com ânion Carbonato, em altas temperaturas, formam compostos insolúveis como carbonato de magnésio. Por isso, é importante seu controle para a indústria petrolífera. Pois, estes compostos tendem a se acumular nas paredes das tubulações, formando incrustações e acarretando prejuízos, pois podem obstruir tubulações, ocultar corrosões, provocar a perda de equipamentos. Além disso, o Magnésio depois do Cálcio é principal responsável pela dureza da água (SENA, 2011).

Tabela 24 - Concentrações de Magnésio (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Magnésio	A	505,50	1.217,40	934,00	930,03	187,56
	B	636,50	1.817,00	947,64	919,90	250,05
	C	279,00	1.230,50	743,88	644,95	301,06
	D	642,00	1.889,50	1.034,17	972,78	273,83

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 31 - Variabilidade do Magnésio (mg/L) na composição de água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Potássio

A Tabela 25 apresentam os resultados do Potássio considerando todas as amostras estudadas em 2009 a 2012. As concentrações de Potássio se situaram em 2.366,00 mg/L a 93,70 mg/L com mediana 396,10 mg/L para 36 poços produtores (APÊNDICE B).

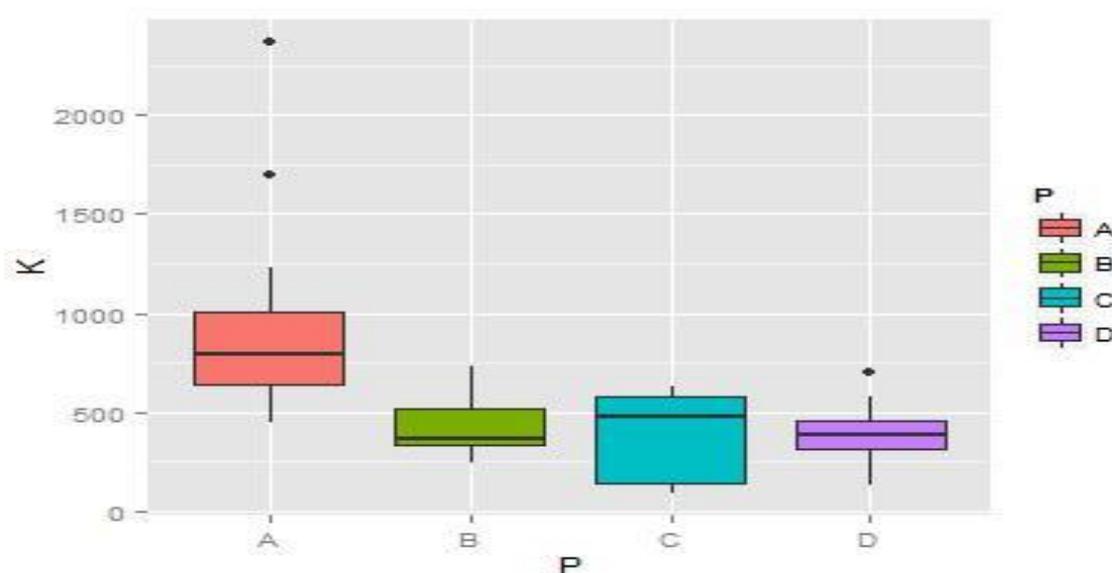
Na Figura 32, os campos de produção B e C apresentam valores assimétricos, indicando disparidade dos resultados; já, os campos de produção A e D apresentam resultados inversos, ou seja, valores simétricos, com destaque para o campo de produção D que apresentou resultado (383,03 mg/L) semelhante aos estudos de Barbosa (2011), 400 mg/L, localizado em Sergipe.

Tabela 25 - Concentrações de Potássio (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Potássio	A	445,90	2.366,00	930,43	789,35	491,41
	B	240,50	730,05	430,88	370,20	125,63
	C	93,70	626,10	375,33	482,80	236,22
	D	135,10	700,55	380,16	383,03	106,97

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 32 - Variabilidade do Potássio (mg/L) na composição de água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Sódio

A faixa de concentração de Sódio se situa em 34.625,00 a 9.163,50 (TABELA 26). A maior concentração média desse analito encontrada foi a do campo A, 26.150,31mg/L. O valor de mediana para o ânion Sódio no campo de produção C foi de 21.235,00 mg/L, nesse trabalho e de 29.830,00 mg/L (valor aproximado) nos estudos apresentados por Lima (2008) .

Na Figura 33, os campos produtores A, B, C e D apresentam discrepância nos resultados, com destaque para o campo de produção B.

O alto teor de sódio nas amostras de água produzida confirma a alta salinidade presente, que pode impactar os mananciais de água doce que se destinam a agricultura e ao

consumo humano; portanto, não sendo aconselhável seu descarte nesses mananciais. A poluição de um rio ou lago pode contaminar as águas subterrâneas e comprometer os sistemas de águas potáveis. Assim como sua disposição no solo sem tratamento prévio, causa grandes danos como contaminação de aquíferos e cursos de água, deposição de sal no solo que poderá torná-lo improdutivo para a agricultura.

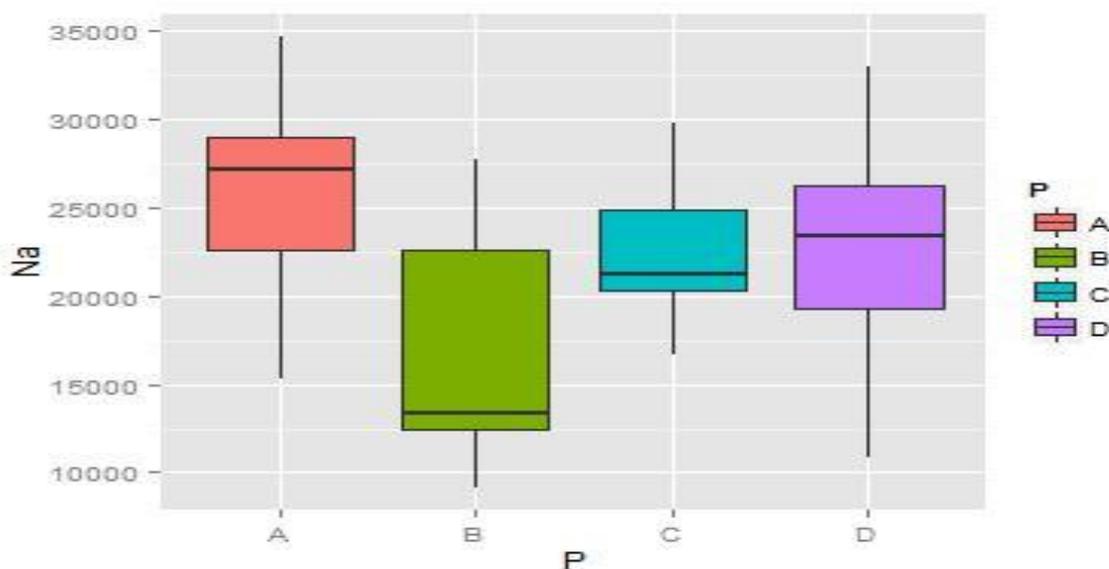
Conforme Sena 2011, após tratamento adequado da água produzida, seu uso para irrigação pode suplementar a reservas de água de regiões de baixos índices pluviométricos.

Tabela 26 - Concentrações de Sódio (mg/L) nos campos produtores

Variável	Campo	Mínimo	Máxima	Média	Mediana	D.P
Sódio	A	15.255,00	34.625,00	26.150,31	27.105,00	5.133,07
	B	9.163,50	27.645,00	16.340,22	13.356,00	5.695,69
	C	16.610,00	29.760,00	22.518,33	21.235,00	3.969,01
	D	10.875,00	32.940,00	22.603,85	23.377,50	4.661,29

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Figura 33 - Variabilidade do Sódio (mg/L) na composição de água produzida



Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

6 CONCLUSÕES

Para a caracterização das amostras de água produzida foram utilizados os parâmetros químicos como Acetato, Bário, Bicarbonato, Brometo, Cálcio, Cloreto, Estrôncio, Ferro Total, Formiato, Lítio, Magnésio, Potássio, Sódio. As amostras de água produzida analisados apresentaram uma concentração média de: 41.732,41 mg/L de Cloreto, 21.404,66 mg/L de Sódio, 699,33 mg/L de Sulfato, 236,21 mg/L de Estrôncio, 47,92 mg/L de Bário, 3.702,11 mg/L de Cálcio, 685,74 mg/L de Bicarbonato, 429,347 mg/L de Acetato, 17,168 mg/L de Formiato, 993,26 mg/L de Magnésio, 444,38 mg/L de Potássio, 3,974 mg/L de Lítio, 29,604 mg/L de Ferro Total. No entanto, a água produzida, provenientes dos campos de produção A, B, C e D, apresentou resultados diferentes de outras regiões do mundo; assim como, os resultados apresentados na literatura estudada. A justificativa para isso, é que a água produzida depende da formação geológica, do tempo de produção do poço e dos tipos de hidrocarbonetos extraído dos poços.

A avaliação da qualidade das análises, utilizando-se o balanço iônico, foi considerada muito boa, pois 93,4% das amostras apresentaram um erro menor que 10%, num universo de 198 amostras.

Em relação ao tratamento estatístico, as técnicas exploratórias PCA e HCPC ajudaram na interpretação dos dados em conjunto. No PCA, não foi possível visualizar a divisão de agrupamentos, e sim a verificação da predominância de determinadas características nas amostras de água produzida. Já no HCPC, foi possível a divisão de três agrupamentos (Figura 13). Aliadas, essas duas técnicas, foi possível concluir que a principal característica predominante nas amostras de água produzida do grupo 1 foram propensão à corrosão, evidenciado pelas elevadas concentrações das variáveis Cloreto e Sódio, como se pode observar na CP1(1ª componente principal). Já, no grupo 2 preponderou nas amostras da água produzida, propensão à formação de sais incrustantes, como se pode verificar no CP1, evidenciada pelas concentrações elevadas do ânion Sulfato e pelas concentrações intermediárias dos cátions, Cálcio, Estrôncio. E, as amostras de água produzida do grupo 3 apresentaram tendência a deposição de compostos insolúveis, devido a alta concentração do ânion Bicarbonato, e também propensão à corrosão, evidenciado pelas concentrações intermediárias das variáveis Cloreto e Sódio, como se pode observar no CP2 (2ª componente principal).

Através do gráfico boxplot pode se observar que o campo de produção A, apresentou elevados teores de Cloreto, Cálcio, Estrôncio, Bário, Ferro, Potássio e Sódio; além da presença moderada de Magnésio. Seguido do campo de produção B, com elevados teores de Sulfato, e com presença moderada de Cálcio, Estrôncio e Bário. Tendo, portanto, esses campos de produção propensão à corrosão e à incrustação, respectivamente. Já, o campo de produção D apresentou elevadas concentrações de Bicarbonato, Magnésio e Acetato com moderadas concentrações de Sulfato tendendo, então, a incrustações.

Para evitar tendência à corrosão, o campo de produção A necessita de uma atenção no controle da salinidade (sais dissolvidos da água: Cloreto, Sódio, Sulfato, Magnésio, Cálcio, Potássio). Em especial, no cloreto de sódio (composto majoritário), pois esse composto é um eletrólito forte, que ocasiona, portanto, aumento de condutividade, que é fundamental no mecanismo eletroquímico da corrosão. Vale ressaltar que a influência desse sal, na corrosão, é através destruição da passivação dos aços inoxidáveis; pois, são os mais utilizados na indústria petrolífera, devido à alta resistência à corrosão. Mas, apesar de sua alta resistência, esse tipo de aço pode oxidar, ocasionando a corrosão do tipo pite, quando em contato com sais presentes na água do mar promovendo a modificação de sua aparência e estrutura. Deve-se, portanto, nesses casos, tomar medidas de proteção para tubulações enterradas como oleodutos, gasodutos, etc. Uma das formas de proteção mais utilizadas é o revestimento protetor e a proteção catódica por corrente impressa.

Já, para evitar à tendência as incrustações, oriundas da deposição de sais pouco solúveis e insolúveis, nos campos de produção B e D. É necessário o controle do ânion sulfato, pois a supersaturação desse ânion associado aos cátions Cálcio, Bário e Estrôncio, formam precipitados de Sulfato (CaSO_4 , BaSO_4 e/ou SrSO_4), que resultam em problemas operacionais, como perda de pressão do fluido devido à redução do diâmetro da tubulação, que por sua vez, pode levar ao custo de capital adicional e custo substancial operacional. Porque, as incrustações tendem a se depositar nas paredes das tubulações, acumulando-se, ocasionando a diminuição do escoamento da produção e conseqüente aumento no consumo de energia. Vale enfatizar que estes precipitados são de difícil de remoção, pois são aderentes (quase insolúveis em ácidos minerais ou outros solventes comuns, e de difícil de remoção mecânica). Outros problemas associados à água produzida é a redução de Sulfato a Sulfeto, pela atividade dos microrganismos, como as do gênero *Desulfovibrio*, favorecendo o surgimento da corrosão em sistemas de processamento de óleo e gás. Além disso, o sulfeto

produzido pode reduzir a permeabilidade dos poços, devido à precipitação do Sulfeto; e, o gás sulfídrico (tóxico) produzido pode representar um perigo à saúde dos trabalhadores de plataformas, como também a diminuição da qualidade do combustível fóssil pelo souring.

Uma forma de proteção para corrosão induzida por esse tipo de microorganismos seria a proteção catódica, o emprego de biocidas, a limpeza periodicamente do sistema; efetuando-se, em sistemas parados, um tratamento químico como ácido clorídrico com inibidores de corrosão. E, utilizando-se, em sistemas em operação, tratamento mecânico como raspadores com lâminas de aço ou pigs de espuma de poliuretano.

Verifica-se, então, a partir das análises químicas e tratamento estatístico, que as amostras de água produzidas, possuem características químicas que podem acarretar elevados custos na manutenção do processo produtivo da indústria petrolífera. Além de causar danos ao meio ambiente, em caso do descarte, ou apresentar possíveis transtornos quando utilizados para fins de reinjeção. Isso mostra a importância de uma caracterização individual das amostras, para conhecimento dos principais constituintes existentes. Denotando-se com isso, a importância da caracterização das águas produzidas provenientes de campos petrolíferos da bacia do Ceará, que são essencialmente importantes tanto para a indústria petrolífera quanto para a sociedade.

7 RECOMENDAÇÕES FUTURAS

- ✓ Caracterizar as amostras de água produzida provenientes de outros campos petrolíferos das plataformas marítimas do estado do Ceará. Além de caracterizá-los com outros parâmetros: químicos e físicos; como, condutividade, turbidez, teores de óleos e graxas, DBO, salinidade, sulfeto, sólidos totais;
- ✓ Aplicar esse tratamento estatístico aos campos petrolíferos terrestres do estado do Ceará;
- ✓ Elaborar o perfil de água produzida tanto das plataformas marítimas quanto dos campos terrestres referentes aos campos petrolíferos do estado do Ceará.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.

Apresentação. Brasília, DF, 2010. Disponível em:

<<http://www.anp.gov.br/?pg=15699&m=&t1=&t2=&t3=&t4=&ar=&ps=&cachebust=1328907113541>>. Acesso em: 26 out. 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS.

Brasil Round 3. Brasília, DF, 2002. Disponível em: <<http://www.anp.gov.br/brasil-rounds/round3/pdocs/pbacias/pceara/pcearaframe.htm>>. Acesso em: 21 mar. 2014.

AMARAL, S. *et al.* Comunidades ribeirinhas como forma socioespacial de expressão urbana na Amazônia: uma tipologia para a região do Baixo Tapajós (Pará-Brasil). **Revista Brasileira de Estudo de população**, Rio de Janeiro, v. 30, n. 2, p. 367-399, 2013.

ANDRADE, E. M. Land use effects in groundwater composition of an alluvial aquifer (Trussu River, Brazil) by multivariate techniques. **Environmental Research**, [S.l.], v. 106, p. 170 – 177, 2008.

ANTUNES, A. F. *et al.* Caracterização tectonoestrutural do Campo de Xaréu (Sub-Bacia de Mundaú, Bacia do Ceará – NE do Brasil): abordagem multiescala e pluriferramental. **Revista Brasileira de Geociências**, São Paulo, v. 38, n. 1, p. 88-105, 2008. Suplemento.

ARAÚJO, S. M. B. **Estudo da variabilidade climática em regiões homogêneas de temperaturas médias do ar no Rio Grande do Sul.** 2005. 54 f. Dissertação (Mestrado em ciências) - Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2005.

BADER, M. S. H. Sulfate removal Technologies for oil fields seawater injection operations. **Journal of Science & Engineering**, [S.l.], v. 55, p. 93-110, 2007

BARBOSA, C. A. E. S. **Utilização de zeólita NH₄ – Y como adsorvente de bário em água produzida:** estudo cinético e termodinâmico. 2011. 162 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Sergipe, São Cristovão, 2011.

BARROS, T. T. **Degradação biológica de água de produção de petróleo utilizando reatores em bateladas sequenciais.** 2009. 125 f. Dissertação (Mestrado em Recursos Hídricos e Saneamento) – Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2009.

BINMERDHAH, A. B.; YASSIN, A. A. M.; MUHEREI, M. A. Laboratory and prediction of barium sulfate scaling at high-barium formation water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v. 70, p. 79-88, jan. 2010.

BIZZI, L. A. *et al.* **Geologia, tectônica e recursos minerais do Brasil:** texto, mapas & sig. Brasília, DF: CPRM - Serviço Geológico do Brasil, 2003. 692 p.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 430, de 13 de maio de 2011. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 16 maio 2011. Disponível em:

<<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=89&data=16/05/2011>>. Acesso em: 14 fev. 2014.

BRASIL. Ministério do Meio Ambiente. Conselho Nacional do Meio Ambiente. Resolução 392, de 8 de agosto de 2007. **Diário Oficial [da] República Federativa do Brasil**, Brasília, DF, 09 agosto 2007. Disponível em: <<http://pesquisa.in.gov.br/imprensa/jsp/visualiza/index.jsp?jornal=1&pagina=72&data=09/08/2007>> Acesso em 20 fev. 2014.

BRASIL. PLANALTO. **ANP quer pequenas e médias empresas na produção e exploração de petróleo**. 2011. Disponível em: <<http://blog.planalto.gov.br/anp-quer-pequenas-e-medias-empresas-na-producao-e-exploracao-de-petroleo/>>. Acesso em: 10 fev. 2014.

BRERETON, R. G. **Applied chemometrics for scientists**. Chichester, England; Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2007. xv, 379 p.

CASTRO, S. **Uma nova era do petróleo no Ceará**. Fortaleza, 27 out. 2008. Disponível em: <http://www.fiec.org.br/artigos/energia/petroleo_no_ceara.htm>. Acesso em: 10 jan. 2014.

CAVALCANTE, F. *et al.* Desenvolvimento de dispositivo eletromagnético para prevenção do processo de incrustação em dutos de petróleo. **Revista Geintec**, São Cristovão, SE, v. 2, n. 1, p. 1-11, mar. 2012.

COLLINS, A. G. Developments in Petroleum Science 1. **Journal of Geochemical Exploration**, New York, v. 4, p. 487- 491, 1975.

CORREIA, P.R.M.; FERREIRA, M. M. C. Reconhecimento de padrões por métodos não supervisionados: explorando procedimentos quimiométricos para tratamento de dados analíticos. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.30, n. 2, p. 481-487, 2007.

CRABTREE, M *et al.* La lucha contra las incrustaciones – Remoción y prevención. **Oilfield Review**, [S.l.], p. 30-42, 1999.

CRUZ, G. F.; MARSAIOLI, A. J. Processo naturais de biodegradação do petróleo em reservatórios. **Química Nova**, São Paulo, v. 35, n. 8, p. 1628-1634, 2012.

CURBELO, F. D. SILVA. **Estudo da remoção de óleo em águas produzidas na indústria de petróleo, por adsorção em coluna utilizando a vermiculita expandida e hidrofobizada**. 2002. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

DANTAS, E. V. **Tratamento de água de refrigeração e caldeiras**. Rio de Janeiro: José Olimpo, 1988. 370 p.

DIÁRIO DO NORDESTE. Campo de Espada tem novos investimentos. **Diário do Nordeste**. Fortaleza, 28 set. 2013. Disponível em: <<http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cadernos/negocios/campo-de-espada-tem-novos-investimentos-1.448445>>. Acesso em: 21 jan. 2014.

DOMINGUETI, C. A. **Orientação de falhas presentes em testemunhos de sondagens do campo de xaréu/bacia do Ceará.** 2002. 52f. Dissertação (Mestrado em Geofísica) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2002.

DUDÁŠOVÁ, D. *et al.* Stability of binary and ternary model oil-field particle suspensions: A multivariate analysis approach. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S.l.], v. 337, p. 464–471, 2009.

EL-SAID, M.; RAMZI, M.; ABDEL-MOGHNY, T. Analysis of oilfield waters by ion chromatography to determine the composition of scale deposition. **Desalination**, [S.l.], v. 249, p. 748–756, 2009.

FERNANDES JR, W. E. F. **Projeto e operação em escala semi-industrial de um equipamento para tratamento de águas produzidas na indústria do petróleo utilizando nova tecnologia: Misturador - decantador inversão de fases (MDIF).** 2006. 216f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2006.

FERREIRA, M. M. C. *et al.* Quimiometria I: calibração multivariada, um tutorial. **Revista Química Nova**, São Paulo, v.22, n. 5, p. 1-11, set./oct. 1999.

GABARDO, I. T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataforma de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar.** 2007. 261 f. Tese (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2007.

GABRIEL, K. R. The biplot graphic display of matrices with application to principal component analysis. **Biometrika**, [S.l.], v. 58, p. 453-467, 1971.

GARCÍA *et al.* On-line preconcentration of inorganic Mercury and methylmercury in sea-water by sorbent-extraction and total mercury Determination by cold vapour atomic Absorption spectrometry. **Talanta**, Grã-Bretanha, v.41, n. 11, p. 1833-1839, 1994.

GARCÍA, A. V; THOMSEN, K.; STENBY, E. H. Prediction of mineral scale formation in geothermal and oilfield operations using the extended UNIQUAC model Part I. Sulfate scaling minerals. **Geothermics**, [S.l.], v. 34, p. 61–97, 2005.

GENTIL, V. **Corrosão.** 3 ed. Rio de Janeiro: LTC. 1996. 345 p.

GODOY, J. M. O. **Características químicas e físico-químicas de águas subterrâneas do Estado do Rio de Janeiro.** 2006. 146f. Dissertação (Mestrado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2006.

GRANGE, A. L.; ROUXN. L; LUBBE, S. G. BiplotGUI: Interactive Biplots in R. **Journal of statistical software**. [S.l.], v. 30, n. 12, p. 1-37, 2009.

GREENBERG, Arnold E. AMERICAN WATER WORKS ASSOCIATION. **Standard methods: for the examination of water and wastewater.** 21 ed. Washington, D.C.: APHA - American Public Health Association, 2005.

HAIR JUNIOR, Joseph F. *et al.* **Análise multivariada de dados**. 6. ed. Porto Alegre: Bookman, 2009. 688p.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 7. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 868 p. http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/1/7044/1/LedaMOL_TESE.pdf. Acesso em: 04 fev. 2014.

HUSSON, F.; JOSSE, J.; PAGÈS, J. **Principal component methods - hierarchical clustering - partial clustering: why would we need to choose for visualizing data?** França: Technical Report - Agrocampus, Institut supérieur des sciences agronomiques, agroalimentaires, horticoles et du paysage, 2010.

IHAKA, R.; GENTLEMAN, R. R. A language for data analysis and graphics. **Journal of Computational and Graphical Statistics**, [S.l.], v. 5, n. 3, p. 299-314, 1996.

JOLLIFFE, I.T. **Principal component analysis**. 2 ed. Nova York: Springer. 2002. 519 p

KANEKO, M.; ISAACS, H. S. Pitting of stainless steel in bromide, choride and bromide/chloride solutions. **Corrosion Science**, [S.l.], v. 42, p. 67-78, 2000.

LÊ, S.; JOSSE, J.; HUSSON, F. FactoMineR: an R package for multivariate analysis. **Journal of Statistical Software**, [S.l.], v. 25, n. 1, p.1-18, 2008.

LIMA, L. M. O. **Utilização de uma coluna de flotação para remoção de compostos orgânicos de água de produção**. 2009. 176f. Tese (Doutorado em Engenharia Química). Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009. Disponível em: <http://repositorio.ufrn.br:8080/jspui/bitstream/1/7044/1/LedaMOL_TESE.pdf> Acesso em: 04 fev. 2014.

LIMA, R. M. G.; WILDHAGEN, G. R.S.; CUNHA, J. W. S. S. Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita. **Química Nova**, São Paulo, v. 31, n. 5 p. 1237-1242, 2008.

MACEDO, V. A. P. **Tratamento de água de produção de petróleo através de membranas e processos oxidativos avançados**. 2009. 98 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade de São Paulo, Lorena, 2009.

MAGNABOSCO, R. **Influência da microestrutura no comportamento eletroquímico do aço inoxidável UNS S31803 (SAF 2205)**. 2001. 207f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica e de Materiais) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2001.

METRI, P. Conheça a história do petróleo e como o recurso foi explorado no país. **Globo Ciência**, Rio de Janeiro, 19 maio 2012. Disponível em: <<http://redeglobo.globo.com/globociencia/noticia/2012/05/conheca-historia-do-petroleo-e-saiba-como-o-recurso-foi-explorado-no-pais.html> . Acesso em: 01 nov. 2013.

MINGOTI, S. A. **Análise de dados através de métodos de estatística multivariada: uma abordagem aplicada**. Belo Horizonte: Editora UFMG, 2007. 295 p.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos Efluentes líquidos oriundos da atividade de Produção de petróleo no mar. **Boletim técnico. PETROBRAS**, Rio de Janeiro, v.43 (2): p. 129-136, 2000.

PANERO, F. S. et al. Aplicação da análise exploratória de dados na discriminação geográfica do quiabo do Rio Grande do Norte e Pernambuco. **Eclética Química**, [S.l.], v.34, n. 3, p. 1-8, 2009.

PANERO, F. S.; SILVA, H. E. B. Application of exploratory data analysis for the characterization of tubular wells of the North of Brazil. **Microchemical Journal**, [S.l.], v. 88, p. 194–200, 2008.

PARRON, M. L.; MUNIZ, D. H. F.; PEREIRA, C. M. **Manual de procedimentos de amostragem e análise físico-química de água**. Colombo: Embrapa Floresta, 2011. 67 p. Doc. 232.

PATRICIO, F. M. R. **Modelagem analítica para reinjeção de água produzida com efeitos na incrustação de sulfato de bário**. 2006. 79 f. Monografia (Bacharel em Engenharia de Exploração e Produção de Petróleo) – Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Macaé, 2006.

PEREIRA, R. F. R. *et al.* Chemometric Characterization of Alembic and Industrial Sugar Cane Spirits from Cape Verde and Ceará, Brazil. **International Journal of Analytical Chemistry**, [S.l.], v. 2012, p. 1-6, 2012.

PETROBRAS (Rio de Janeiro). **Pré-sal**: respostas ao Estadão. Rio de Janeiro. 2011. Disponível em <<http://fatosedados.blogspetrobras.com.br/2011/02/20/seguranca-pre-sal-ambiente/>>. Acesso em: 22 dez. 2013.

PUNTERVOLD, T.; AUSTAD, T. Injection of seawater and mixtures with produced water into North Sea chalk formation: Impact of fluid–rock interactions on wettability and scale formation. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, [S.l.], v. 63, p. 23–33, 2008.

R DEVELOPMENT CORE TEAM. R: A Language and Environment for Statistical Computing, **R Foundation for Statistical Computing**, Vienna, Austria, 2011.

RAMÍREZ, A. H. **Influência dos íons brometo e cloreto sobre a resistência à corrosão por pite de diferentes aços inoxidáveis austeníticos e ferríticos**. 2011. 170f. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2011.

RIBEIRO, A. L. *et al.* PCA: uma ferramenta para identificação de traçadores químicos para água de formação e água de injeção associadas à produção de petróleo. **Química Nova**, São Paulo, v. 36, n. 9, p. 1281-1287, 2013.

RIBEIRO, T. F. S. **Avaliação da ozonização e O₃/UV seguido de membranas para o reuso de efluentes da indústria do petróleo**. 2012. 154 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

SEGUI, P. N. **Bioatenuação da geração de sulfeto, por meio da utilização de nitrato, em água produzida proveniente da extração de petróleo.** 2009. 102 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2009.

SENA, S.F. M. **Estudo hidroquímicos da água produzida de um determinado campo de petróleo da bacia Potiguar.** 2011. 127 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Petróleo) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.

LEE, S. U. Influence of chloride and bromide anions on localized corrosion of 15% Cr ferritic stainless steel. **Materials Science Engineering A**, [S.l.], v. 434, p. 155-159, 2006.

SHIFLER, D. A. Understanding material interactions in marine environments to promote extended structural life. **Corrosion Science**, [S.l.], v. 47, p. 2335-2352, 2005.

SILVA, C. R. C. **Água produzida na extração de petróleo.** 2000. 27 f. Monografia (Especialização e gerenciamento e tecnologias ambientais na indústria) – Escola Politécnica, Universidade Federal do Bahia, Salvador, 2000.

SILVA, J. B. P. *et al.* Aplicação de análise de componentes principais para verificação de atribuições de Sinais nos espectros de rnmn 1h. O caso dos 3-aril (1,2,4)-oxadiazol-5-carboidrazida Benzilidenos. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, n. 3, p. 492-496, 2005.

SOARES, T. F. Resistência dos aços inoxidáveis em soluções contendo íons cloreto e piridina ou bendimidazol como inibidores de corrosão. 2014. 135f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.

SORBIER, K. S.; MACKAY, E. J. Mixing of injected, connate and aquifer brines in waterflooding and its relevance to oilfield scaling. **Journal of Petroleum Science and Engineering**. [S.l.], v. 27, p. 85-106, 2000.

SOUSA, E. D. **Análise de Corrosão por meio de perda de massa e espessura em aços pela ação da água produzida de poços de petrolíferos.** 2010. 143f. Dissertação (Mestrado em Ciências e Engenharia dos Materiais) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão, 2010.

SOUSA, G. S. **Avaliação da bacia hidrográfica do rio Paraguaçu utilizando análise multivariada.** 2010. 113 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Universidade Federal da Bahia, Salvador, 2010.

SOUZA, A. M.; POPPI, R. J. Experimento didático de quimiometria para análise exploratória de óleos vegetais comestíveis por espectroscopia no infravermelho médio e análise de componentes principais: um tutorial, parte I. **Química Nova**, São Paulo, v.35, n. 1, p. 223-229, 2012.

THOMAS, J. E (Org.). **Fundamentos de engenharia de petróleo.** 2 ed. Rio de Janeiro: Interciência. 2001. 271 p.

TNPETRÓLEO. **Petrobras fará novos investimentos no campo de Espada.** 2013. Disponível em< <http://tnpetroleo.com.br/noticia/petrobras-fara-novos-investimentos-no-campo-de-espada/>>. Acesso em: 21 jan. 2014

TSUTSUMI, Y.; NISHIKATA, A.; TSURU, T. Pitting corrosion mechanism of Type 304 stainless steel under a droplet of chloride solutions. **Corrosion Science**, [S.l.], v. 49, p. 1394-1407, 2005.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Centro de Ensino e Pesquisa Aplicada. **Combustíveis Fósseis / Aquecimento**. São Paulo, 1999. Disponível em:

VALENÇA, R. D. **Modelagem da transferência de massa na remoção do óleo da água produzida por flotação em coluna com uso de tensoativos de origem vegetal**. 2012. 85 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

VALENTIN, J. L. **Ecologia numérica**: uma introdução à análise multivariada de dados ecológicos. Rio de Janeiro: Interciência, 2000. 117 p.

VERDES MARES. Campo de Espada tem novos investimentos. **Diário do Nordeste**, Fortaleza, 28 set. 2013. Disponível em < <http://diariodonordeste.verdesmares.com.br/cadernos/negocios/campo-de-espada-tem-novos-investimentos-1.448445> >. Acesso em: 21 jan. 2014.

APÊNDICE A - GRUPOS DE AMOSTRAS IDENTIFICADOS A PARTIR DA ANÁLISE DE AGRUPAMENTO

Tabela A1 - Grupos de amostras identificados a partir da análise de agrupamento e variáveis mais importantes para a individualização dos grupos

Grupos	Principais variáveis	Poços produtores
1	Sulfato (Sulf)	A12_1, B02_10, B02_11, B02_12, B02_13, B02_14, B02_3, B02_4, B02_5, B02_6, B02_7, B02_8, B02_9, B04_2, B04_3, B07_4, B07_6, B07_7, B07_8, B07_9, B11_5, B11_6, B13_1, B13_2, B13_3, B13_4, B13_5, B13_6, B14_2, B14_3, B14_4, B14_5, C37_3, C37_4, C37_5, C37_6, D01_10, D01_11, D01_4, D01_5, D01_6, D01_7, D01_8, D01_9, D03_10, D03_11, D03_12, D03_13, D03_14, D03_15, D03_16, D03_18, D03_8, D03_9, D09_10, D09_11, D09_4, D09_5, D09_6, D09_7, D09_8, D09_9, D11_10, D11_11, D11_3, D11_5, D11_6, D11_8, D25_1, D25_2, D28_12, D28_14, D28_2.

Continua

Grupos de amostras identificados a partir da análise de agrupamento e variáveis mais importantes para a individualização dos grupos

Grupos	Principais variáveis	Poços produtores
2	Brometo, Cloreto(Cl), Cálcio(Ca), Estrôncio(Sr), Sódio(Na)	A00_1, A04_1, A07_4, A07_6, A11_3, A11_4, A11_5, A11_6, A11_7, A11_8, A18_1, A21_1, A21_2, A22_1, B17_3, B17_4, B22_10, B22_11, B22_12, B22_3, B22_4, B22_5, B22_6, B22_8, B22_9, B24_10, B24_11, B24_4, B24_5, B24_9, C84_3, C84_4, C84_5, C84_6, C86_3, D00_1, D00_2, D00_3, D00_4, D08_2, D08_3, D08_6, D12_1, D12_2, D12_3, D12_4, D12_5, D13_10, D13_11, D13_12, D13_13, D13_15, D13_16, D13_17, D13_18, D13_19, D13_20, D13_21, D13_22, D13_23, D13_24, D13_25, D13_26, D13_27, D13_4, D13_5, D13_7, D14_10, D14_11, D14_12, D14_13, D14_14, D14_15, D14_16, D14_17, D14_18, D14_19, D14_20, D14_21, D14_22, D14_4, D14_5, D14_6, D14_7, D14_8, D14_9, D15_4, D15_5, D15_6, D17_10, D17_11, D17_2, D17_3, D17_4, D17_5, D17_6, D17_7, D17_8, D17_9.
3	Formiato(For), Bicarbonato(Bc) e Acetato(Act)	A14_1, D19_1, D36_1, D36_10, D36_2, D36_3, D36_4, D36_5, D36_6, D36_9, D38_10, D38_11, D38_12, D38_13, D38_14, D38_15, D38_16, D38_17, D38_19, D38_21, D38_3, D38_4, D38_6, D38_7, D38_8, D38_9.

Conclusão

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

APÊNDICE B – TABELA DOS PARÂMETROS QUÍMICOS DE ÂNIONS E CÁTIONS

Tabela B1 - Parâmetros químicos de ânions e cátions para 36 poços de produção na bacia do Ceará

Variável	N	Média	Mediana	Mínimo	Máxima	D.P
Acetato	36	429,347	439,859	0,011	1.541,009	360,676
Bicarbonato	36	685,740	611,190	104,347	1.910,334	361,610
Bário	36	47,924	6,895	0,002	402,900	81,909
Brometo	36	218,336	223,851	41,950	815,320	99,676
Cálcio	36	3.702,111	3.538,500	511,110	9.468,000	1.905,719
Cloreto	36	41.732,408	45.127,141	20.004,435	65.001,120	11.394,239
Estrôncio	36	236,212	238,150	0,050	644,200	143,939
Ferro Total	36	29,604	24,800	0,003	120,180	26,669
Formiato	36	17,168	12,185	0,017	106,008	21,505
Lítio	36	3,974	3,345	0,003	16,820	3,775
Magnésio	36	993,259	949,825	279,000	1.889,500	270,609
Potássio	36	444,377	396,100	93,700	2.366,000	231,566
Sódio	36	21.404,668	22.395,000	9.163,500	34.625,000	5.738,667
Sulfato	36	699,328	144,995	0,021	4.010,540	974,460

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

APÊNDICE C – RESULTADOS DE ÂNIONS E CÁTIONS NO PERÍODO DE 2009 A 2012

Tabela C1 - Resultado de ânions e cátions, no período de 2009 a 2012, dos 36 poços produtores na bacia do Ceará

Amostra	Act	Bc	Ba	Br	Ca	CL	Sr	For	Mg	K	Na	Sulf
A00_1	454,951	654,198	11,330	319,630	6.016,000	48.528,641	493,700	0,017	1.166,300	1.225,500	27.625,000	167,756
A04_1	786,860	829,039	169,550	264,180	3.736,000	46.652,200	295,600	36,800	505,500	585,300	19.715,000	1,750
A07_4	284,519	469,383	240,400	361,223	6.615,000	53.071,748	440,900	0,017	1.077,300	2.366,000	30.590,000	0,021
A07_6	18,980	455,999	356,100	273,340	6.969,000	63.707,900	442,800	0,017	903,300	755,400	26.930,000	73,550
A11_3	481,011	543,795	72,930	391,417	6.565,000	54.519,264	474,050	0,017	1.217,400	1.037,500	32.275,000	8,906
A11_4	260,141	458,903	387,500	381,705	7.447,000	62.494,458	569,700	0,017	1.059,000	834,600	28.370,000	9,172
A11_5	332,711	574,374	310,000	360,394	6.863,500	62.062,315	419,300	30,280	890,200	629,450	25.020,000	26,424
A11_6	69,160	445,324	292,550	459,550	7.523,000	56.152,800	413,000	14,720	947,750	1.699,000	27.910,000	1,690
A11_7	146,740	475,580	281,000	391,730	6.935,000	62.310,470	511,600	0,017	827,800	998,100	20.770,000	1,730
A11_8	59,610	487,524	381,000	177,580	8.386,500	64.440,300	478,500	0,017	1.057,000	914,400	32.130,000	174,180
A12_1	288,840	439,383	2,030	115,450	3.180,000	30.123,990	150,080	0,017	615,350	445,900	15.255,000	2.135,840
A14_1	726,550	835,627	2,510	112,560	3.828,000	40.023,759	210,100	47,110	912,300	696,450	22.510,000	737,220
A18_1	579,616	104,347	12,110	221,321	4.831,500	49.650,561	285,800	38,799	998,650	644,500	24.870,000	119,199
A21_1	0,011	413,873	402,900	508,110	9.468,000	65.001,120	644,200	0,017	1.076,700	823,300	34.625,000	1,730
A21_2	0,011	416,276	362,300	442,540	7.721,000	63.713,590	573,700	0,017	873,800	751,700	22.530,000	1,720
A22_1	359,389	572,556	77,050	228,026	3.895,000	40.278,290	436,400	16,209	815,600	479,800	27.280,000	574,428
B02_3	187,375	403,444	0,140	80,523	1.055,900	20.306,311	42,400	0,017	1.233,900	488,000	13.855,000	2.526,027
B02_4	163,630	466,443	0,002	74,190	991,550	23.276,470	42,580	19,870	1.665,500	677,900	13.550,000	2.272,972
B02_5	117,558	364,184	0,002	77,212	940,700	24.249,218	40,320	0,017	983,800	352,250	12.515,000	2.167,264
B02_6	137,934	649,662	124,918	81,570	839,000	22.092,440	34,990	11,771	817,300	326,300	15.955,000	2.216,219

Continua

Resultado de ânions e cátions, no período de 2009 a 2012, dos 36 poços produtores na bacia do Ceará

Amostra	Act	Bc	Ba	Br	Ca	CL	Sr	For	Mg	K	Na	Sulf
B02_7	0,011	423,264	0,002	80,450	926,800	22.900,700	29,660	0,017	899,700	306,600	10.905,000	2.154,821
B02_8	107,067	307,134	0,002	69,700	957,700	22.323,570	42,180	10,760	942,100	345,800	13.275,000	1.646,393
B02_9	0,011	357,179	0,002	106,243	950,790	22.801,440	37,990	21,967	1.120,040	370,190	13.356,000	2.841,638
B02_10	0,011	403,356	0,140	49,120	901,800	21.014,760	42,890	0,017	916,100	369,500	13.275,000	3.818,030
B02_11	115,880	385,929	0,002	47,520	846,100	22.665,310	38,490	0,017	853,200	345,800	9.958,000	3.532,310
B02_12	1,720	420,253	0,310	66,900	935,100	23.038,960	42,150	0,017	899,000	351,400	12.715,000	1.589,300
B02_13	64,620	327,021	0,002	117,670	823,800	22.914,880	22,590	20,190	919,900	307,200	11.605,000	1.837,920
B02_14	17,112	357,253	1,600	140,949	901,300	23.774,190	39,600	2,216	919,200	364,050	12.740,000	1.959,618
B04_2	96,590	513,669	1,350	98,861	2.224,000	29.112,958	104,830	0,017	1.474,000	438,550	17.690,000	1.435,784
B04_3	291,367	525,271	1,290	150,883	1.991,500	30.502,598	116,890	13,274	824,850	406,550	15.865,000	1.424,228
B07_4	27,297	446,331	0,430	83,716	878,050	22.025,794	36,440	24,462	994,300	362,200	12.560,000	2.314,462
B07_6	0,720	441,567	0,340	43,270	742,650	20.745,340	38,220	0,017	954,050	370,200	12.485,000	4.010,540
B07_7	40,320	392,950	0,160	44,770	791,200	22.665,310	38,900	0,017	975,500	329,600	9.315,000	3.469,450
B07_8	1,718	420,253	0,310	66,900	935,100	23.038,960	42,150	0,017	899,000	351,400	12.715,000	1.589,300
B07_9	77,590	309,880	0,002	118,570	668,450	22.198,790	21,100	21,110	978,850	280,200	11.415,000	1.790,780
B11_5	107,950	488,976	0,002	71,350	921,200	23.149,138	37,150	0,017	1.302,800	475,800	14.980,000	2.438,570
B11_6	118,869	468,386	0,002	72,528	751,100	21.755,665	32,260	7,888	952,000	337,200	12.520,000	2.225,884
B13_1	0,011	342,112	0,002	56,570	638,950	22.095,276	35,580	0,017	1.817,000	470,750	13.045,000	1.810,560
B13_2	0,011	393,591	0,002	77,944	611,200	20.543,275	23,440	0,017	894,000	328,800	10.835,000	1.957,941
B13_3	2,870	421,693	0,002	67,257	511,110	23.012,010	34,150	74,191	706,600	273,050	10.290,000	2.949,170
B13_4	45,500	406,772	0,002	56,800	702,700	21.644,350	41,300	0,017	927,600	301,000	9.555,000	2.920,500
B13_5	67,600	373,564	0,650	104,770	621,900	21.044,540	38,370	0,017	919,800	323,300	12.895,000	791,020

Continuação

Resultado de ânions e cátions, no período de 2009 a 2012, dos 36 poços produtores na bacia do Ceará

Amostra	Act	Bc	Ba	Br	Ca	CL	Sr	For	Mg	K	Na	Sulf
B13_6	168,080	359,924	0,002	129,320	548,150	21.896,760	21,780	23,250	951,900	240,500	11.480,000	1.881,000
B14_2	87,447	403,276	0,190	74,583	696,800	20.004,435	31,540	0,017	822,600	321,300	16.042,000	2.064,739
B14_3	12,000	313,259	57,320	85,030	2.482,000	22.025,000	220,480	0,017	997,270	452,200	12.042,000	2.344,910
B14_4	9,940	313,137	0,002	41,950	659,600	20.139,150	36,050	0,017	967,350	354,100	12.495,000	3.756,400
B14_5	0,011	331,096	0,002	46,270	668,700	21.304,030	33,450	0,017	931,900	372,400	9.163,500	3.319,150
B17_3	506,460	708,499	159,210	332,029	5.947,000	45.086,893	447,100	0,017	936,200	628,250	25.160,000	0,021
B17_4	450,720	593,826	163,000	248,630	7.685,500	52.875,802	392,900	0,017	1.276,500	676,800	24.025,000	3,530
B22_3	625,707	698,104	237,300	356,594	6.919,000	49.974,175	503,300	3,985	991,200	730,050	27.645,000	0,021
B22_4	550,770	617,863	188,150	311,220	7.598,500	52.569,756	560,900	14,130	1.019,100	665,700	27.265,000	9,150
B22_5	616,671	626,594	171,380	294,040	6.392,000	50.179,475	430,200	15,764	725,700	521,500	23.760,000	17,086
B22_6	126,275	679,472	160,820	286,500	6.053,100	49.977,410	427,200	10,151	636,500	312,100	25.759,000	12,421
B22_8	0,011	613,355	174,880	384,460	6.558,000	49.910,060	506,200	0,017	674,600	549,400	23.780,000	1,770
B22_9	447,740	606,064	119,700	283,091	6.608,000	55.876,290	534,800	18,029	670,900	587,100	18.240,000	10,935
B22_10	5,183	629,605	199,450	156,440	6.488,000	49.997,970	479,400	0,017	719,500	536,150	22.610,000	72,250
B22_11	334,410	620,102	178,560	245,940	6.277,000	54.709,280	440,700	24,640	677,700	491,100	22.500,000	75,360
B22_12	449,470	593,945	168,790	332,890	6.187,000	55.828,150	419,600	19,298	719,500	494,300	24.065,000	63,066
B24_4	603,690	611,476	161,950	266,966	7.320,500	51.277,716	389,800	14,130	1.261,500	630,300	25.515,000	7,284
B24_5	487,772	599,783	173,040	299,995	5.987,500	52.632,615	410,550	19,071	735,400	517,000	23.560,000	11,623
B24_9	476,829	694,331	171,450	279,821	6.297,000	49.640,635	537,600	19,994	651,200	568,700	18.110,000	9,334
B24_10	7,612	619,077	188,500	144,990	6.266,000	51.786,070	473,400	0,017	713,400	525,200	23.040,000	75,840
B24_11	435,410	595,397	172,050	230,180	6.091,000	53.420,310	380,450	29,830	668,900	423,400	21.865,000	75,670
C37_3	177,511	384,860	57,740	189,276	1.352,400	39.335,320	116,280	24,356	279,000	93,700	29.760,000	8,512

Continuação

Resultado de ânions e cátions, no período de 2009 a 2012, dos 36 poços produtores na bacia do Ceará

Amostra	Act	Bc	Ba	Br	Ca	CL	Sr	For	Mg	K	Na	Sulf
C37_4	51,070	346,773	125,500	191,400	2.792,500	42.471,940	222,250	23,310	571,300	147,450	20.270,000	72,050
C37_5	51,066	346,773	125,500	191,400	2.792,500	42.471,940	222,250	23,305	571,300	147,450	20.270,000	72,052
C37_6	235,160	348,944	128,250	190,870	2.954,000	43.824,710	227,700	35,500	597,000	134,300	19.860,000	0,021
C84_3	458,859	684,656	1,930	232,590	3.931,000	40.770,336	217,600	0,017	986,600	626,100	23.700,000	686,534
C84_4	438,600	463,520	3,300	210,549	4.781,000	42.384,020	204,600	9,300	1.230,500	618,600	24.805,000	641,417
C84_5	359,389	572,556	6,480	228,026	3.943,500	40.278,290	268,400	16,209	721,400	548,600	21.235,000	574,428
C84_6	297,500	491,367	1,650	815,320	3.840,500	45.319,280	221,900	0,017	644,950	482,800	16.610,000	187,780
C86_3	451,603	709,188	3,660	251,803	4.081,000	42.199,680	372,900	0,017	1.092,900	579,000	26.155,000	594,926
D00_1	441,118	877,469	6,400	259,092	4.644,000	40.770,336	385,600	0,017	1.233,300	583,200	26.355,000	255,010
D00_2	403,937	1.022,915	32,480	320,072	4.315,000	44.037,408	247,600	0,017	1.141,900	580,350	24.045,000	7,947
D00_3	551,748	769,360	0,002	199,900	3.606,000	42.231,585	174,850	16,751	1.636,000	407,000	24.110,000	351,133
D00_4	261,604	1.268,005	35,700	196,643	3.264,000	38.969,476	193,950	17,378	868,500	335,300	20.325,000	6,460
D01_4	197,574	466,489	1,210	158,057	2.996,000	31.790,142	192,400	0,017	1.277,900	428,100	19.580,000	1.604,751
D01_5	191,525	453,359	0,002	70,397	2.815,000	34.100,064	407,770	0,017	1.075,100	526,000	15.600,000	1.486,136
D01_6	187,408	445,866	0,002	145,434	2.158,000	34.964,335	81,720	10,910	787,600	235,900	14.905,000	1.497,690
D01_7	0,011	437,834	0,970	145,350	2.654,250	29.473,840	224,780	57,750	1.087,350	457,700	17.070,000	1.529,430
D01_8	213,910	470,408	1,790	149,580	2.268,500	33.323,000	121,100	0,017	861,600	356,000	16.919,000	1.473,600
D01_9	221,150	451,510	0,002	156,830	2.560,000	33.011,040	54,500	0,017	969,800	315,700	19.190,000	2.395,620
D01_10	221,730	440,920	1,460	129,750	2.258,500	31.723,500	116,350	23,090	870,500	294,450	12.710,000	1.951,590
D01_11	137,720	430,611	0,002	146,880	1.912,500	31.649,760	39,250	0,017	828,300	348,200	14.550,000	1.162,140
D03_8	380,511	593,232	0,002	175,020	3.449,500	39.604,740	146,500	10,351	1.458,000	405,600	22.180,000	893,097
D03_9	469,053	600,218	1,790	210,714	3.417,000	37.920,865	158,680	10,447	856,900	348,800	20.350,000	923,086

Continuação

Resultado de ânions e cátions, no período de 2009 a 2012, dos 36 poços produtores na bacia do Ceará

Amostra	Act	Bc	Ba	Br	Ca	CL	Sr	For	Mg	K	Na	Sulf
D03_10	292,133	485,643	1,700	192,449	3.200,000	37.721,636	165,580	11,061	891,500	357,950	20.190,000	853,103
D03_11	321,693	531,805	1,220	213,534	2.843,000	38.324,995	133,740	12,767	682,300	311,000	22.490,600	989,347
D03_12	358,291	457,340	0,002	196,381	3.129,500	38.324,995	154,620	17,492	794,000	260,500	17.080,000	973,602
D03_13	292,981	485,851	1,490	161,940	3.312,000	36.259,678	181,050	13,091	881,000	360,700	20.750,000	829,554
D03_14	244,453	474,836	1,590	155,820	3.539,500	37.162,944	177,250	15,520	909,800	363,500	19.285,000	875,480
D03_15	374,870	463,039	1,560	199,420	2.987,500	46.318,970	173,650	0,017	791,300	361,000	19.100,000	799,430
D03_16	349,020	463,197	1,020	211,180	3.698,000	39.000,670	161,600	0,017	940,400	311,500	22.155,000	1.823,220
D03_18	223,910	438,346	0,002	174,030	3.257,000	38.883,690	148,970	23,590	911,300	264,950	17.060,000	872,210
D08_2	529,201	822,204	0,002	281,655	4.015,000	48.860,735	179,730	20,850	808,200	319,000	21.485,000	241,370
D08_3	460,400	1.024,751	16,950	193,920	3.303,500	45.807,080	254,800	13,760	780,500	378,100	22.485,000	344,580
D08_6	383,860	974,719	7,630	212,530	3.967,000	55.640,190	213,550	17,400	1.032,400	372,800	25.530,000	296,700
D09_4	150,300	459,810	0,002	97,000	2.122,500	29.112,958	57,400	0,017	1.685,000	356,550	17.095,000	1.743,970
D09_5	90,390	332,917	0,002	132,498	1.635,300	25.658,710	50,690	0,017	981,200	304,900	13.460,000	2.087,971
D09_6	84,245	316,128	0,002	114,677	1.542,300	27.321,315	43,560	0,017	864,100	261,400	12.110,000	2.103,533
D09_7	117,020	418,631	0,340	118,980	1.531,200	26.591,750	59,870	2,330	880,800	326,900	14.315,000	2.012,650
D09_8	133,580	318,786	0,002	69,065	1.614,500	20.827,580	47,370	0,017	1.001,850	307,050	15.765,000	3.161,170
D09_9	184,980	411,311	0,610	79,180	1.626,000	26.725,050	70,100	23,340	820,300	320,800	10.875,000	2.951,710
D09_10	1,990	318,701	0,002	111,560	1.537,000	26.271,290	0,050	0,017	967,750	273,850	15.595,000	1.152,190
D09_11	85,260	290,372	0,002	144,530	1.439,000	25.830,290	43,590	0,017	903,100	238,750	12.960,000	0,021
D11_3	492,517	671,951	0,002	122,401	3.734,500	39.277,934	170,000	0,017	1.003,000	387,950	18.185,000	664,899
D11_5	464,472	675,701	0,002	163,989	3.094,500	37.786,155	123,550	12,150	1.468,500	354,000	20.905,000	864,520
D11_6	317,475	644,962	1,010	206,041	3.084,000	35.255,734	136,880	13,795	880,500	319,800	18.580,000	917,558

Continuação

Resultado de ânions e cátions, no período de 2009 a 2012, dos 36 poços produtores na bacia do Ceará

Amostra	Act	Bc	Ba	Br	Ca	CL	Sr	For	Mg	K	Na	Sulf
D11_8	454,380	551,769	0,460	207,250	2.648,500	35.722,260	132,430	11,740	800,100	334,750	18.435,000	690,820
D11_10	14,230	587,503	0,002	180,500	2.960,500	36.174,600	117,660	0,017	875,900	273,200	20.275,000	528,360
D11_11	355,420	528,602	0,002	209,390	2.521,000	36.377,370	113,160	18,299	819,900	346,500	17.910,000	1.109,280
D12_1	651,320	670,012	2,220	260,660	4.587,500	49.650,561	244,200	26,621	999,200	350,350	22.305,000	127,504
D12_2	618,750	641,781	7,310	247,630	4.874,000	52.317,110	279,500	25,290	981,500	487,400	25.655,000	121,130
D12_3	0,011	682,553	5,770	293,040	4.629,000	49.184,750	261,200	0,017	925,000	477,100	19.115,000	111,460
D12_4	14,512	661,850	0,002	255,736	5.439,500	52.336,250	262,300	0,017	1.101,000	434,050	28.300,000	139,360
D12_5	514,750	642,147	5,310	254,720	4.733,500	52.293,300	294,200	24,440	1.041,000	374,750	23.370,000	151,870
D13_4	814,543	602,938	79,030	286,086	3.303,000	49.629,915	0,050	19,461	1.053,600	456,500	26.530,000	5,013
D13_5	586,664	592,306	1,800	298,113	5.574,500	40.612,621	284,150	0,017	1.681,000	534,550	15.885,000	175,349
D13_7	597,540	662,453	28,770	275,301	4.637,000	43.629,024	401,500	0,017	1.171,400	527,500	26.760,000	13,927
D13_10	545,160	622,710	18,700	249,910	5.866,500	54.195,960	305,300	0,017	1.634,500	532,450	29.550,000	24,340
D13_11	641,300	643,490	31,110	284,833	5.115,000	55.267,415	310,800	9,980	1.626,500	528,550	28.485,000	26,187
D13_12	660,170	601,010	32,200	271,038	5.140,000	53.814,829	315,150	12,220	1.632,500	530,450	28.855,000	27,691
D13_13	482,482	595,427	0,002	198,014	4.134,000	44.656,365	204,500	10,643	1.581,500	478,450	24.300,000	641,320
D13_15	616,305	656,341	29,030	263,393	4.958,000	47.679,541	323,200	10,204	935,400	421,800	24.310,000	29,976
D13_16	678,033	740,517	28,640	289,927	4.987,000	48.832,375	319,800	10,405	935,000	419,100	24.065,000	60,148
D13_17	455,740	668,229	31,410	280,550	4.884,500	51.384,066	368,100	0,017	955,900	443,450	30.100,000	32,703
D13_18	518,353	749,312	27,840	301,496	4.678,000	51.640,015	333,200	15,965	819,800	425,800	32.940,000	68,119
D13_19	474,647	723,687	20,860	290,298	4.348,000	50.920,380	294,100	13,971	805,800	391,100	26.055,294	64,914
D13_20	492,720	706,771	31,400	249,300	5.046,000	49.615,111	356,500	17,160	847,300	442,200	26.645,000	23,410
D13_21	472,170	628,312	27,350	276,710	4.646,500	48.851,520	326,550	0,017	846,000	391,300	19.230,000	5,750

Continuação

Resultado de ânions e cátions, no período de 2009 a 2012, dos 36 poços produtores na bacia do Ceará

Amostra	Act	Bc	Ba	Br	Ca	CL	Sr	For	Mg	K	Na	Sulf
D13_22	422,600	661,118	16,960	203,880	5.707,000	48.195,693	327,800	22,600	981,650	466,900	24.065,000	69,600
D13_23	468,810	610,903	35,900	235,060	5.485,000	52.288,041	341,800	18,590	969,450	389,300	25.400,000	23,750
D13_24	577,730	580,147	16,210	266,420	4.491,000	51.592,310	338,750	0,017	785,800	442,300	24.010,000	133,840
D13_25	7,860	585,088	29,310	201,740	5.868,500	52.542,570	317,350	0,017	933,800	468,300	28.675,000	88,710
D13_26	448,110	600,252	25,300	247,660	4.949,000	52.362,490	283,750	20,160	904,000	357,950	23.735,000	87,100
D13_27	472,240	597,641	30,270	283,280	4.932,000	54.852,490	358,700	12,740	899,900	446,750	25.435,000	76,780
D14_4	645,320	845,049	8,530	295,572	4.898,000	45.468,170	414,300	6,882	1.349,000	548,500	26.575,000	172,660
D14_5	601,693	540,009	43,020	270,826	3.052,000	43.492,896	295,500	0,017	1.028,900	406,900	26.245,000	235,248
D14_6	677,378	718,539	4,370	223,873	4.181,000	48.461,568	323,200	3,689	1.299,400	519,050	25.475,000	160,657
D14_7	640,620	718,290	4,600	227,740	5.036,000	50.728,451	253,550	0,017	1.390,000	513,800	27.060,000	156,970
D14_8	771,770	672,060	5,060	323,300	5.059,500	48.627,024	373,800	24,910	1.314,000	549,050	27.370,000	236,330
D14_9	575,160	683,638	5,300	266,980	5.291,000	50.791,342	356,800	0,017	1.330,600	573,150	28.870,000	159,050
D14_10	564,070	681,590	5,160	269,760	5.493,500	51.764,090	252,450	0,017	1.889,500	555,250	29.010,000	191,900
D14_11	685,030	702,240	4,880	278,162	4.585,000	48.083,091	259,950	14,430	1.870,000	523,100	27.230,000	200,556
D14_12	646,323	714,939	0,002	245,746	4.764,000	47.417,920	237,900	13,738	1.885,500	526,580	26.590,000	192,097
D14_13	754,827	664,452	5,260	315,722	4.704,000	47.687,340	275,700	13,353	1.094,400	435,200	24.650,000	187,689
D14_14	523,822	684,282	5,880	290,620	4.463,500	49.749,112	301,700	20,871	1.102,000	435,450	24.985,000	176,682
D14_15	556,709	767,273	4,470	308,584	4.213,000	48.158,825	216,500	19,035	919,800	402,400	26.190,714	181,760
D14_16	689,885	685,025	0,002	295,560	4.462,500	51.012,550	237,600	29,070	1.037,500	337,900	21.520,000	176,138
D14_17	557,230	678,784	5,030	231,720	4.268,000	46.518,199	250,900	24,768	959,700	448,700	25.620,000	135,330
D14_18	477,190	650,760	2,950	227,360	5.227,500	48.925,254	292,100	21,870	1.161,000	396,700	25.060,000	127,400
D14_19	576,920	680,980	2,900	264,140	4.527,000	49.451,330	303,450	0,017	983,300	479,200	24.995,000	190,320
D14_20	0,011	685,530	3,960	335,360	5.437,000	51.660,580	256,850	0,017	1.186,500	395,500	28.985,000	170,590

Continuação

Resultado de ânions e cátions, no período de 2009 a 2012, dos 36 poços produtores na bacia do Ceará

Amostra	Act	Bc	Ba	Br	Ca	CL	Sr	For	Mg	K	Na	Sulf
D14_21	520,420	710,931	4,370	316,510	4.684,000	48.718,230	252,400	30,190	958,000	472,000	18.751,000	161,550
D14_22	17,210	717,702	3,260	241,030	5.374,000	51.854,840	262,100	0,017	1.145,000	463,200	27.535,000	149,950
D15_4	542,670	760,792	10,240	200,630	3.519,000	47.848,990	247,500	21,000	845,100	364,200	21.720,000	107,560
D15_5	609,360	742,041	44,100	263,210	3.847,500	46.187,810	249,300	1,140	975,750	323,700	21.125,000	136,040
D15_6	527,430	689,032	51,750	185,870	2.629,000	45.273,200	208,800	49,139	700,550	700,550	22.230,000	74,050
D17_2	658,363	724,945	15,290	324,632	4.985,000	46.069,402	440,500	7,660	1.368,300	507,650	26.650,000	55,455
D17_3	584,622	730,832	11,250	287,742	4.903,500	46.867,230	274,000	0,017	1.175,000	485,250	20.980,000	48,717
D17_4	476,381	657,393	20,960	290,693	4.521,000	43.653,130	283,200	21,131	1.065,300	388,000	23.315,000	46,345
D17_5	552,266	796,261	2,630	313,905	4.078,000	48.165,915	235,300	20,445	955,900	272,900	20.340,000	70,409
D17_6	567,910	708,722	11,180	304,900	4.236,500	45.652,510	299,150	16,410	981,800	401,200	23.445,000	57,860
D17_7	3,010	722,972	10,690	367,780	5.235,000	49.890,910	252,850	0,017	1.146,400	324,000	27.995,000	31,270
D17_8	503,320	728,987	9,500	295,260	4.350,000	46.585,550	247,400	30,410	927,300	342,400	18.175,000	25,260
D17_9	17,640	787,900	9,590	225,180	5.103,000	48.484,970	244,450	0,017	1.124,000	395,200	25.995,000	102,350
D17_10	713,598	730,121	5,200	207,680	4.296,000	49.975,990	214,650	29,128	1.033,000	298,300	21.495,000	101,500
D17_11	687,090	681,968	11,390	311,690	4.248,000	54.780,890	274,000	18,340	994,100	367,700	23.385,000	94,760
D19_1	1.234,790	1.493,666	6,000	143,570	3.037,000	38.013,052	183,050	25,733	997,700	448,200	18.120,000	140,039
D25_1	8,048	133,358	0,002	56,432	659,750	20.506,407	24,500	16,912	1.069,500	188,710	11.458,000	2.292,439
D25_2	6,450	398,013	0,002	130,390	733,300	22.597,250	18,650	0,017	882,550	176,830	12.265,000	1.507,150
D28_2	94,714	273,332	62,140	170,939	2.194,000	38.612,207	135,700	0,017	786,600	221,700	19.090,000	2,436
D28_12	67,745	210,953	61,550	196,514	2.055,000	38.521,388	133,360	0,017	668,800	135,100	21.225,000	0,021
D28_14	81,500	230,495	64,620	183,880	1.820,500	40.361,950	151,400	8,800	642,000	140,410	21.395,000	3,550
D36_1	1.384,952	1.910,334	86,350	261,398	3.492,000	44.260,874	416,700	59,076	1.102,500	408,300	29.510,000	3,804
D36_2	1.251,591	1.506,707	35,940	223,325	3.429,500	46.268,075	238,400	31,440	895,600	433,800	22.030,000	15,311

Continuação

Resultado de ânions e cátions, no período de 2009 a 2012, dos 36 poços produtores na bacia do Ceará

Amostra	Act	Bc	Ba	Br	Ca	CL	Sr	For	Mg	K	Na	Sulf
D36_3	1.160,910	1.466,886	34,780	233,963	3.519,000	46.136,048	229,200	37,310	1.322,500	305,050	28.545,000	13,969
D36_4	757,446	1.425,595	30,700	245,277	3.081,000	45.785,802	249,700	41,214	779,800	251,600	24.140,000	24,471
D36_5	951,686	1.652,244	22,800	231,554	2.733,000	48.165,915	203,430	67,731	658,500	166,750	21.575,000	16,346
D36_6	1.101,320	1.433,951	32,000	239,100	2.801,500	45.985,740	270,850	47,350	666,800	259,000	24.690,000	14,780
D36_9	1.110,560	1.468,331	48,800	197,160	2.718,000	47.729,880	214,400	79,310	720,850	196,160	22.655,000	77,100
D36_10	1.041,610	1.430,706	30,940	249,810	2.767,000	47.548,380	233,600	71,290	682,500	258,200	24.085,000	65,690
D38_3	1.085,257	1.475,049	42,680	266,826	4.557,000	44.007,190	274,050	50,338	1.222,700	497,250	24.440,000	0,797
D38_4	1.345,720	1.898,911	83,020	258,171	3.439,000	44.673,883	408,000	58,367	1.094,000	467,000	27.615,000	0,021
D38_6	1.244,905	1.549,103	50,100	271,545	2.844,000	45.126,432	323,800	41,164	1.024,800	416,500	25.105,000	0,021
D38_7	1.175,640	1.478,302	52,690	223,830	3.592,500	45.003,192	249,100	33,300	1.098,500	411,900	27.765,000	0,021
D38_8	1.408,560	1.458,900	53,360	277,900	3.308,000	46.759,415	250,100	57,560	996,000	434,600	27.385,000	2,880
D38_9	929,930	1.307,216	57,320	229,640	3.506,500	47.108,796	347,600	22,800	1.021,600	456,400	29.625,000	44,910
D38_10	1.166,030	1.516,340	45,550	235,572	3.537,500	44.538,091	231,500	39,696	1.362,000	311,750	27.780,000	3,361
D38_11	1.130,738	1.406,907	59,010	197,916	3.124,000	46.205,530	251,050	36,077	1.379,000	302,500	27.940,000	40,012
D38_12	1.240,983	1.457,825	40,200	252,129	3.113,000	45.127,850	225,300	44,864	1.378,000	312,400	26.275,000	0,021
D38_13	950,539	1.633,828	60,220	229,934	3.110,000	46.081,455	259,200	71,626	813,000	258,000	24.420,000	17,280
D38_14	950,539	1.633,828	8,760	229,934	2.713,000	46.081,455	190,470	71,630	676,200	177,900	20.925,000	17,280
D38_15	1.541,009	1.459,026	54,070	211,670	2.836,000	42.770,425	215,700	106,008	726,950	195,350	21.190,000	9,050
D38_16	1.129,994	1.504,220	55,740	182,510	2.980,500	41.872,831	230,100	101,040	706,800	258,300	25.135,000	9,910
D38_17	955,140	1.456,070	71,150	166,050	3.024,500	43.614,844	260,200	89,140	824,700	220,650	24.070,000	10,060
D38_19	1.154,630	1.521,047	60,100	195,320	2.941,000	45.119,340	232,800	90,670	721,050	254,500	19.310,000	5,760
D38_21	1.288,160	1.510,909	65,810	184,360	3.191,000	47.940,450	262,700	88,117	811,500	274,100	23.015,000	71,980

Conclusão

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Tabela C2 - Outros resultados de ânions e cátions, no período de 2009 a 2012, dos 36 poços produtores na bacia do Ceará

Amostra	FeT	Li	Amostra	FeT	Li	Amostra	FeT	Li	Amostra	FeT	Li	Amostra	FeT	Li
A00_1	68,420	0,003	B02_7	0,003	0,003	B13_4	10,940	1,670	B24_9	19,660	7,660	D01_8	31,050	1,600
A04_1	5,320	8,300	B02_8	1,030	1,910	B13_5	2,830	1,520	B24_10	22,750	6,850	D01_9	28,460	0,003
A07_4	107,460	0,003	B02_9	6,500	4,150	B13_6	0,003	0,003	B24_11	20,660	4,040	D01_10	27,020	3,490
A07_6	57,300	8,430	B02_10	10,720	2,590	B14_2	41,680	2,370	C37_3	2,120	1,300	D01_11	51,410	0,780
A11_3	61,600	0,003	B02_11	15,410	2,820	B14_3	56,110	6,720	C37_4	3,620	0,920	D03_8	42,637	0,003
A11_4	66,860	12,510	B02_12	12,400	2,720	B14_4	0,003	2,130	C37_5	3,620	0,920	D03_9	43,758	4,220
A11_5	54,590	1,510	B02_13	12,890	0,290	B14_5	3,610	2,300	C37_6	3,220	0,530	D03_10	44,879	4,470
A11_6	86,600	6,140	B02_14	8,900	2,630	B17_3	79,710	0,003	C84_3	34,990	0,003	D03_11	46,000	3,630
A11_7	43,890	10,000	B04_2	0,003	7,560	B17_4	66,440	14,520	C84_4	29,800	16,820	D03_12	17,020	0,003
A11_8	44,800	3,100	B04_3	11,300	4,760	B22_3	20,320	0,003	C84_5	26,080	8,980	D03_13	28,050	3,400
A12_1	13,320	0,003	B07_4	2,020	2,910	B22_4	33,570	16,030	C84_6	42,100	6,500	D03_14	15,700	3,990
A14_1	29,510	4,450	B07_6	0,003	2,310	B22_5	46,350	7,390	C86_3	37,140	0,003	D03_15	18,530	3,610
A18_1	39,480	5,620	B07_7	5,560	2,460	B22_6	33,200	7,080	D00_1	11,280	0,003	D03_16	0,003	0,003
A21_1	54,170	9,600	B07_8	12,400	2,720	B22_8	36,240	6,530	D00_2	2,290	1,570	D03_18	25,310	1,360
A21_2	17,720	10,830	B07_9	12,480	0,003	B22_9	45,340	7,850	D00_3	38,950	0,003	D08_2	6,830	0,003
A22_1	37,840	9,850	B11_5	5,060	5,630	B22_10	48,330	6,900	D00_4	2,450	5,070	D08_3	11,550	5,080
B02_3	16,040	0,003	B11_6	2,380	2,690	B22_11	43,020	4,240	D01_4	24,760	0,003	D08_6	1,430	8,270
B02_4	1,400	6,260	B13_1	2,220	2,740	B22_12	41,360	6,190	D01_5	6,100	0,003	D09_4	73,620	6,100
B02_5	3,930	3,390	B13_2	0,003	0,003	B24_4	10,560	13,480	D01_6	18,730	0,003	D09_5	29,950	2,800
B02_6	4,600	2,800	B13_3	2,240	1,220	B24_5	24,840	8,120	D01_7	18,860	0,003	D09_6	47,540	0,003

Continua

Outros resultados de ânions e cátions, no período de 2009 a 2012, dos 36 poços produtores na bacia do Ceará

Amostra	FeT	Li	Amostra	FeT	Li	Amostra	FeT	Li	Amostra	FeT	Li	Amostra	FeT	Li
D09_7	16,400	2,510	D13_12	99,600	9,410	D14_10	36,180	11,640	D17_7	0,003	3,370	D38_6	8,930	4,060
D09_8	19,550	0,890	D13_13	66,700	0,003	D14_11	31,800	10,030	D17_8	41,340	4,900	D38_7	102,850	10,470
D09_9	20,000	2,900	D13_15	119,800	5,120	D14_12	29,300	0,003	D17_9	55,300	2,880	D38_8	30,560	12,880
D09_10	12,400	0,003	D13_16	120,180	5,110	D14_13	32,820	5,440	D17_10	57,230	2,170	D38_9	4,220	13,300
D09_11	15,270	0,003	D13_17	102,690	5,470	D14_14	29,280	5,700	D17_11	45,240	4,300	D38_10	2,980	14,360
D11_3	38,040	0,003	D13_18	67,090	4,930	D14_15	21,610	4,820	D19_1	94,110	0,003	D38_11	2,600	12,410
D11_5	64,200	0,003	D13_19	65,980	4,560	D14_16	15,600	0,003	D25_1	32,850	0,390	D38_12	0,003	4,550
D11_6	70,000	4,500	D13_20	103,850	4,690	D14_17	28,390	4,820	D25_2	1,850	0,003	D38_13	4,620	6,700
D11_8	13,070	3,800	D13_21	35,950	3,450	D14_18	33,450	5,620	D28_2	6,640	0,003	D38_14	8,250	0,003
D11_10	5,580	2,490	D13_22	75,690	5,270	D14_19	36,850	4,840	D28_12	11,100	4,430	D38_15	0,003	0,003
D11_11	28,750	3,470	D13_23	74,610	3,000	D14_20	0,003	0,003	D28_14	8,730	4,020	D38_16	6,250	5,500
D12_1	23,820	0,003	D13_24	17,950	4,770	D14_21	36,720	5,540	D36_1	6,720	0,003	D38_17	0,003	4,100
D12_2	34,240	4,960	D13_25	8,820	3,230	D14_22	25,270	3,320	D36_2	8,960	0,003	D38_19	6,710	6,510
D12_3	39,140	5,410	D13_26	21,020	2,260	D15_4	10,500	4,390	D36_3	6,600	13,100	D38_21	26,730	3,710
D12_4	35,400	0,003	D13_27	33,600	4,570	D15_5	0,740	1,950	D36_4	16,610	6,150			
D12_5	46,270	2,430	D14_4	28,530	0,003	D15_6	9,280	2,600	D36_5	12,850	0,003			
D13_4	104,860	0,003	D14_5	6,180	2,800	D17_2	25,570	0,003	D36_6	5,020	5,380			
D13_5	66,000	0,003	D14_6	25,380	2,010	D17_3	24,740	0,003	D36_9	10,990	2,790			
D13_7	67,870	1,550	D14_7	38,920	8,440	D17_4	45,290	4,480	D36_10	4,950	5,700			
D13_10	64,780	10,960	D14_8	31,880	11,060	D17_5	40,840	0,003	D38_3	66,600	0,003			
D13_11	41,450	9,450	D14_9	31,090	10,620	D17_6	35,460	4,500	D38_4	7,230	0,003			

Fonte: Elaborado pelo autor, 2014

Conclusão

APÊNDICE D – GRÁFICOS DA PCA E HCPC PARA CAMPO PRODUTOR A, CAMPO PRODUTOR B, CAMPO PRODUTOR C E CAMPO PRODUTOR D

Figura D1 - Gráficos para o campo produtor A gerados a partir do PCA e HCPC. Sendo os gráficos: A - indivíduos; B- variáveis; C - HCPC mapa 3D; D - HCPC dendograma

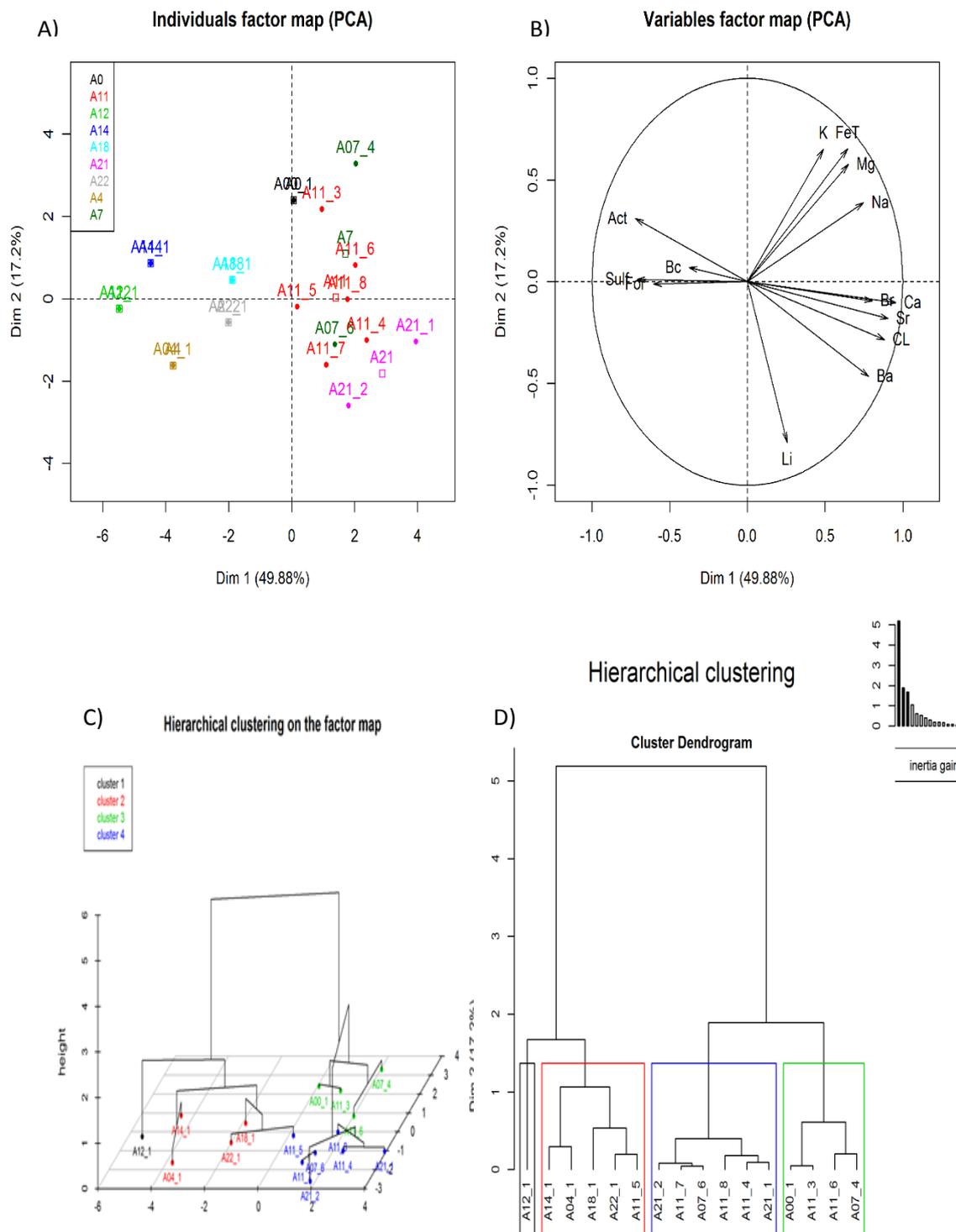


Figura D2 - Gráficos para o campo produtor B gerados a partir do PCA e HCPC. Sendo os gráficos: A - indivíduos; B- variáveis; C - HCPC mapa 3D; D - HCPC dendograma

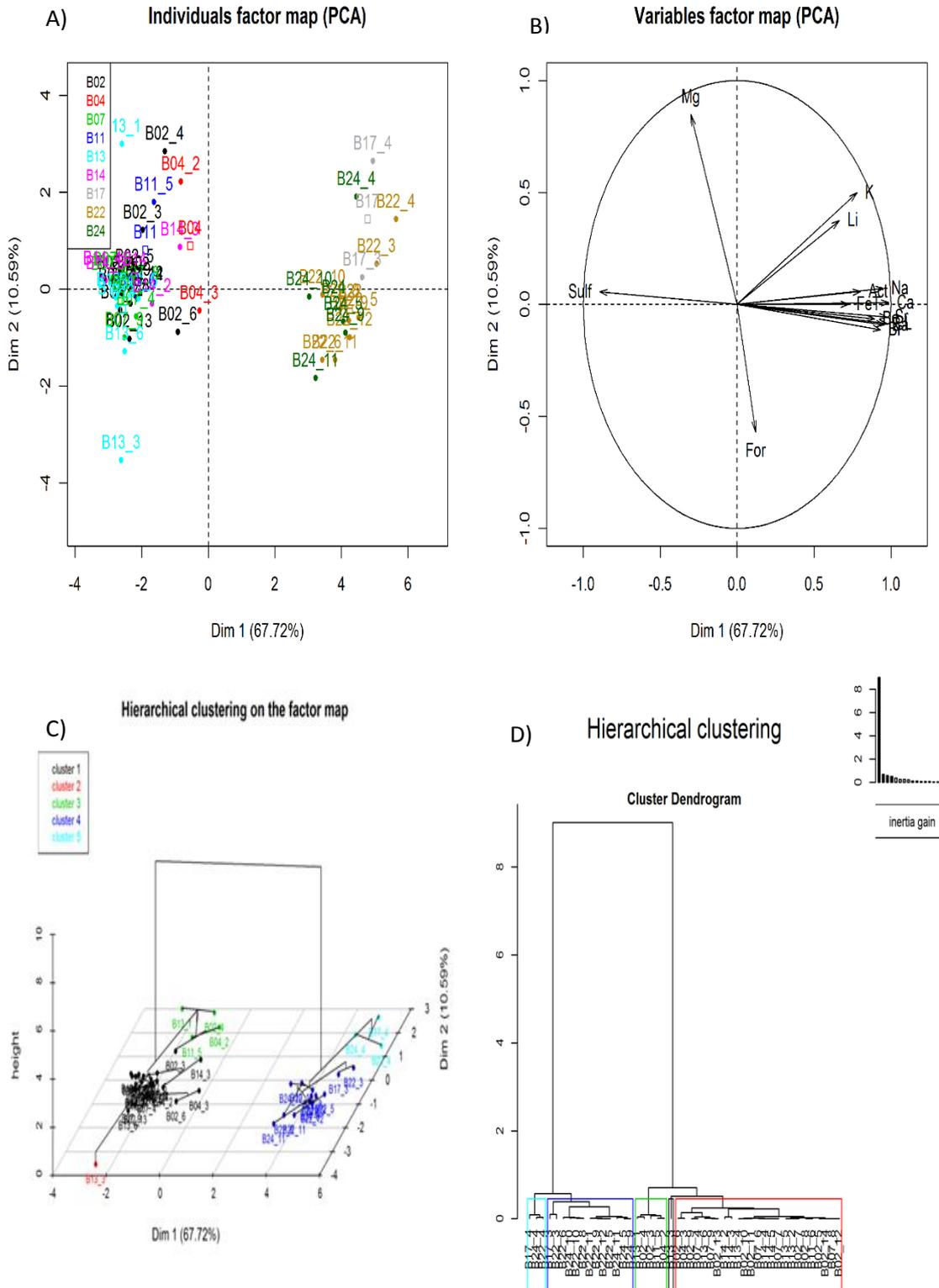


Figura D3 - Gráficos para o campo produtor C gerados a partir do PCA e HCPC. Sendo os gráficos: A - indivíduos; B- variáveis; C - HCPC mapa 3D; D - HCPC dendograma

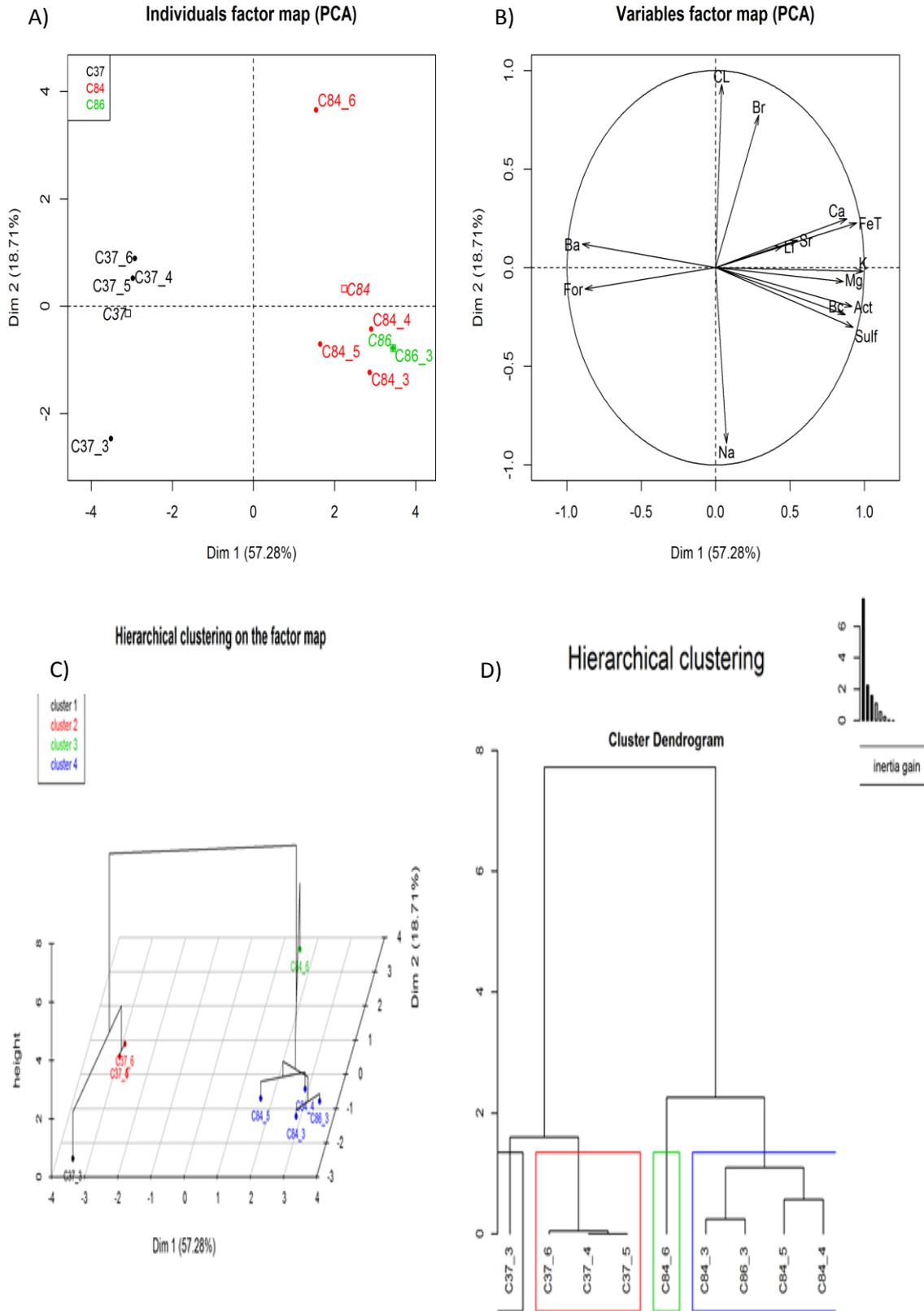


Figura D4 - Gráficos para o campo produtor D gerados a partir do PCA e HCPC. Sendo os gráficos: A - indivíduos; B- variáveis; C - HCPC mapa 3D; D - HCPC dendograma.

