



## Destilação criogênica de águas de formação hipersalinas para análise isotópica

Danilo R. Sá Teles<sup>1\*</sup>; Antônio Expedito G. Azevedo<sup>1</sup>;  
Alexandre Barreto Costa<sup>1</sup>; Maria do Rosário Zucchi<sup>1</sup>.

1- Universidade Federal da Bahia

Copyright 2010, SBGf - Sociedade Brasileira de Geofísica

*Este texto foi preparado para a apresentação no IV Simpósio Brasileiro de Geofísica, Brasília, 14 a 17 de novembro de 2010. Seu conteúdo foi revisado pelo Comitê Técnico do IV SimBGF, mas não necessariamente representa a opinião da SBGf ou de seus associados. É proibida a reprodução total ou parcial deste material para propósitos comerciais sem prévia autorização da SBGf.*

### ABSTRACT

The isotopic composition of formation waters is an important tracer for processes of interaction of fluids with the rock reservoir and a parameter that contributes towards the identification of the origin and evolution of the fluids contained therein. Usually the formation water is hypersaline and it is necessary the extraction of solutes for the isotopic analysis. This work report a method for the preparation of hypersaline samples for isotopic analysis, using a cryogenic vacuum distillation, that preserve the isotopic identity of the water, tested with synthetic hypersaline water samples.

### INTRODUÇÃO

Grande parte das reservas mundiais de petróleo, já descobertas e exploradas, atingiu o estágio de maturação tornando necessário o desenvolvimento e aprimoramento de métodos visando aumentar a eficiência na exploração dos hidrocarbonetos. Dentre esses métodos, a geofísica nuclear, aplicada ao estudo de reservatórios de petróleo, permite, a partir da análise da razão isotópica dos átomos de hidrogênio, oxigênio e carbono, a identificação da origem e dos processos de geração e inferir características da evolução térmica e das possíveis alterações secundárias que ocorrem nos fluidos devido a entrada de água e ou gases, ou ainda com a interação com as rochas matriz e reservatório (England, 1990). Tal ferramenta

permitiu um aprimoramento no conhecimento dos sistemas petrolíferos em exploração no Brasil e em outras partes do mundo, auxiliando na sua descrição, avaliação, desenvolvimento e exploração (Santos Neto, 2004).

No estudo da água de formação, líquido que acompanha o óleo e o gás em acumulações de hidrocarboneto, o seu longo tempo de residência, aliado à interação água-rocha, provoca a sua variação isotópica e enriquecimento em sais dissolvidos que, por sua vez, dificultam a análise isotópica. Diante disso, para análise isotópica das águas de formação, desenvolvemos uma técnica de extração dos solutos de modo a obter uma amostra livre de sólidos dissolvidos, mas que conservasse as suas características isotópicas originais. Esta técnica consiste em destilar a amostra de modo a retirar os solutos totais dissolvidos, mas preservando integralmente suas características isotópicas possibilitando, desta forma, a análise em espectrômetro de massa de razão isotópica.

Para determinar a razão deutério/hidrogênio ( $^2\text{H}/^1\text{H}$ ) é utilizamos o método apresentado por Brand et al., (2000), que consiste em obter o hidrogênio que constitui a molécula da água, através da oxi-redução da mesma, liberando  $\text{H}_2$ , em um aparelho denominado H-Device que é diretamente ligado ao espectrômetro de massa. Quando se trata de águas hipersalinas, como geralmente são as águas de formação, o processo de oxi-redução é comprometido devido a grande quantidade de sais totais que se precipitam e danificam o reator, sendo necessário então a aplicação da referida técnica.

## Destilação criogênica para análise isotópica

Neste trabalho, desenvolvemos e aprimoramos uma técnica de extração de sais totais dissolvidos de amostras hipersalinas, a partir de destilação criogênica, de modo a obter-se uma amostra livre de solutos e que, entretanto, conservasse as suas características isotópicas originais.

### METODOLOGIA

A extração dos sólidos dissolvidos foi obtida a partir de uma destilação criogênica sob vácuo. O aparato de destilação, baseado em West et al., (2006), consiste de uma linha cilíndrica ligada a uma bomba de vácuo e inferiormente a módulos independentes tendo em suas extremidades dois recipientes de 100 ml cada, como ilustra a figura 1.

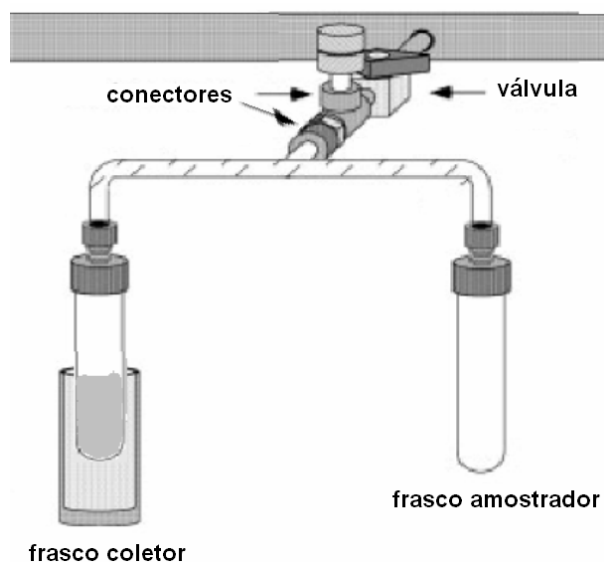


Figura 1 - Esquema do módulo de destilação (modificado West et al., 2006).

Após passar por um processo de filtração, cerca de 15 ml da amostra são colocados no frasco amostrador que em seguida é mergulhado em nitrogênio líquido, por cerca de 7 minutos, para que toda a amostra congele. Posteriormente, evacua-se cada módulo isoladamente de modo a obter um ambiente de baixa pressão ( $10^{-2}$ mbar). Obtendo-se a pressão desejada, o nitrogênio líquido é transferido para o frasco coletor e o frasco amostrador aquecido em banho-maria à temperatura de 40°C. A água evapora e condensa no frasco coletor, mergulhado em nitrogênio líquido. Observada a evaporação quase completa da água, após

um tempo médio de 20 minutos, o frasco amostrador é aquecido a 150 °C, por cerca de 8 min, a fim de se evaporar completamente a água ainda agregada aos sais precipitados, evitando o seu fracionamento. No frasco coletor toda a água é congelada e, retirado o nitrogênio líquido, se funde sob temperatura ambiente. Em seguida, a amostra é recolhida num frasco de vidro que é então fechado. Devido a quantidade de sal precipitado no recipiente amostrador, observa-se uma redução do volume coletado de água em comparação com o volume inicial.

A eficiência do método de destilação e a reprodutibilidade das medidas foram aferidas através da destilação de águas salinas sintéticas com composição isotópica conhecida.

### RESULTADOS

Os resultados obtidos a partir das razões isotópicas dos isótopos de oxigênio e hidrogênio, ilustrados na tabela 1, foram determinadas por espectrometria de massa, e reportadas na notação  $\delta\text{‰}$  (delta em partes por mil) com respeito ao padrão de referência internacional VSMOW *Vienna Standard Mean Ocean Water*. Como o método de extração do sal poderia causar o fracionamento da amostra, modificando a sua composição isotópica, o processo de destilação foi estritamente controlado de modo a garantir a conservação da massa de água destilada evitando-se, dessa forma, a variação de sua razão isotópica.

A eficiência do método de destilação e a reprodutibilidade das medidas foram aferidas através da destilação de águas salinas sintéticas, que foram preparadas misturando-se quantidades pré-determinadas de sal marinho em volumes constantes de água, denominada água matriz, cuja composição isotópica era conhecida. Preparou-se 3 tipos diferentes de amostras sintéticas, com a concentração total de sais dissolvidos variando entre 60.000 e 240.000 miligramas de solutos por litro de água matriz. Posteriormente, os três tipos de água sintética foram submetidos ao processo de destilação criogênica, para eliminar a concentração de solutos totais dissolvidos. Ao fim da destilação, adquiridas as amostras livres do excesso

de sais, as razões isotópicas do hidrogênio e oxigênio das mesmas foram analisadas no espectrômetro de massa e comparadas com os valores isotópicos da água matriz, que foi medida destilada e sem destilar, de modo a garantir a sua eficiência.

Na tabela 1 também são apresentadas as características de salinidade de cada amostra sintética bem como sua composição isotópica com e sem destilação.

Tabela 1. Resultados das análises isotópicas das águas sintéticas.

Amostras	$\delta^2\text{H}_{(\text{destilada})}$ ‰ ( $\pm 1$ ‰)				
	M1	M2	M3	Média	desvio
Matriz	0,8	0,5	0,7	0,7	0,3
Matriz dest.	0,8	0,4	1,0	0,7	0,3
60 g/L	-0,1	0,7	0,6	0,4	0,4
120 g/L	-0,6	-1,4	-0,5	-0,8	0,5
240 g/L	-1,2	-1,3	-1,5	-1,3	0,2
$\delta^{18}\text{O}_{(\text{destilada})}$ ‰ ( $\pm 0,2$ ‰)					
Matriz	-1,3	-1,2	-1,0	-1,2	0,2
Matriz dest.	-1,3	-1,2	-1,2	-1,2	0,1
60 g/L	-1,2	-1,1	-1,1	-1,1	0,1
120 g/L	-1,1	-1,2	-1,0	-1,1	0,1
240 g/L	-1,2	-1,4	-1,1	-1,2	0,2
$\delta^{18}\text{O}_{(\text{não-destilada})}$ ‰ ( $\pm 0,2$ ‰)					
Matriz	-1,1	-1,3	-1,0	-1,1	0,2
Matriz dest.	-1,3	-1,2	-1,0	-1,2	0,2
60 g/L	-1,2	-1,1	-1,1	-1,1	0,1
120 g/L	-1,4	-1,3	-1,1	-1,3	0,2
240 g/L	-1,2	-1,4	-1,3	-1,3	0,1

Os resultados das análises dessas águas apresentam os valores de  $\delta^2\text{H}$  e  $\delta^{18}\text{O}$ , ambos calculados em relação ao padrão internacional V-SMOW, com desvios inferiores ao avaliado em relação à matriz.

A composição isotópica após a destilação não sofreu variações entre si e em relação à água matriz atestando a eficiência e reprodutibilidade do método de destilação criogênica, garantindo sua eficiência em amostras cuja composição isotópica for desconhecida. Atestada a eficiência e reprodutibilidade do método, amostras de água de formação, coletadas, de dez poços distintos, em um campo da Bacia do Recôncavo, cuja concentração de solutos dissolvidos alcança valores de até 135.000 mg/l, foram analisadas, determinando-se a sua razão isotópica. Para garantir a eficiência de cada destilação, a razão isotópica  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  foi medida nas amostras destiladas e não destiladas, sendo posteriormente comparadas verificando-

se não haver, dentro do desvio aceitável, variações significativas na composição isotópica do oxigênio devido à destilação.

Tabela 2: Caracterização isotópica das amostras de água de formação da Bacia do Recôncavo.

Amostras	$\delta^2\text{H}_{(\text{destilada})}$	$\delta^{18}\text{O}_{(\text{destilada})}$	$\delta^{18}\text{O}$
Poço 1	3	-0,2	-0,1
Poço 2	9	1,5	1,4
Poço 3	14	3,0	3,0
Poço 4	14	3,0	2,6
Poço 5	14	2,9	2,4
Poço 6	14	2,8	2,8
Poço 7	13	2,6	2,6
Poço 8	16	3,6	3,4
Poço 9	15	2,7	2,6
Poço 10	13	2,8	2,5

Comparando os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  obtidas de amostras de um mesmo poço, destiladas e não destiladas, verifica-se que entre si, os resultados são praticamente constantes, atestando a eficiência de cada destilação, assegurando assim que não houve fracionamento durante o procedimento da mesma. Notou-se, porém, um pequeno enriquecimento em  $^{18}\text{O}$  das amostras destiladas em relação às não destiladas, onde se supõe ser resultado da hipersalinidade das águas, o que influenciaria o tempo de equilíbrio água – gás, necessário para a análise dos isótopos do oxigênio. Portanto, um tempo de equilíbrio superior ao estabelecido para equilíbrio de amostras dessalinizadas.

## DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A partir dos resultados apresentados neste trabalho conclui-se que a destilação criogênica de águas hipersalinas revelou-se eficiente e reprodutível à análise de isótopos, não interferindo significativamente na composição isotópica das amostras podendo, portanto, ser aplicável, não só a amostras de água de formação como também a qualquer solução aquosa que contenha uma alta concentração de solutos dissolvidos. O aprimoramento da referida técnica foi obtido a partir do estudo de amostras sinteticamente salinizadas que, depois de destiladas, eram analisadas e os seus resultados comparados com os obtidos com a água matriz, de identidade isotópica conhecida, revelando não ter havido fracionamento. Aplicada às águas de formação, coletadas na Bacia do Recôncavo, a técnica mostrou-se

bastante útil, sendo que sua eficiência foi testada, em cada destilação, comparando-se os resultados das análises do  $\delta^{18}\text{O}$  das amostras destiladas e não destiladas já que, na medida dos isótopos deste elemento, a extração de sais não era necessária. Os valores de  $\delta^{18}\text{O}$  mostraram-se bastante concordantes, com desvios aceitáveis, atestando assim o sucesso do processo.

Este trabalho contribui para o estudo de águas de formação que, pelo fato de serem normalmente hipersalinas, necessitam de um processo de extração de sais dissolvidos para a análise isotópica. Os dados isotópicos e físico-químicos se constituem em traçadores que permitem determinar o grau de interação da água com a rocha e a compartimentação dos reservatórios. Esta técnica também pode ser utilizada em reservatórios sujeitos a recuperação secundária e avançada por injeção de água ou gás, respectivamente, para determinar o grau de interconexão dos fluidos entre poços.

### REFERÊNCIAS

- BRAND, W. A., AVAK, H., SEEDORF, R., HOFMANN, D. E. ADN CONRADI, T. 2000. New methods for fully automated isotope ratio determination from hydrogen at the natural abundance level, *Geoph. Prosp.*, 28: 967-976.
- ENGLAND, W. 1990. The geochemistry of petroleum, *Organic Geochemistry*, 16: 415-425.
- SANTOS NETO, E. V. 2004. Geoquímica de gases: uma nova tecnologia em avaliação de sistemas petrolíferos, *B. Geoci. Petrobras*, 12: 357-383.
- WEST A. G., PATRICKSON S. J. AND EHLERINGER J. R. 2006. Water extraction times for plant and soil materials used in stable isotope analysis. *Rapid Commun. Mass Spectrom*, 20: 1317-1321.