



ANÁLISE DO TRATAMENTO COM NITRATO EM CAMPO DE PETRÓLEO COM BIOGÊNESE DE SULFETO UTILIZANDO SIMULAÇÃO DE RESERVATÓRIO

Ericson Busato Cardoso

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Química.

Orientadores: Tito Lívio Moitinho Alves
Eliana Flávia Campoprese Sérvulo

Rio de Janeiro
Junho de 2017

ANÁLISE DO TRATAMENTO COM NITRATO EM CAMPO DE PETRÓLEO COM
BIOGÊNESE DE SULFETO UTILIZANDO SIMULAÇÃO DE RESERVATÓRIO

Ericson Busato Cardoso

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ
COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA (COPPE) DA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM
ENGENHARIA QUÍMICA.

Examinada por:

Prof. Tito Lívio Moitinho Alves, D.Sc.

Profa. Eliana Flávia Camporese Sérvulo, D. Sc.

Profa. Helen Conceição Ferraz, D. Sc.

Prof. Maurício Bezerra de Souza Júnior, D. Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

JUNHO DE 2017

Cardoso, Ericson Busato

Análise do tratamento com nitrato em campo de petróleo com biogênese de sulfeto utilizando simulação de reservatório / Ericson Busato Cardoso. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

VIII, 123 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Tito Lívio Moitinho Alves

Eliana Flávia Camporese Sérvulo

Dissertação (mestrado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Química, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 107-123.

1. H₂S. 2. Acidulação Biogênica. 3. SourSimRL. I. Alves, Tito Lívio Moitinho *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Química. III. Título.

“Nós podemos tomar o estado presente do universo como o efeito do seu passado e a causa do seu futuro. Um intelecto que, em dado momento, conhecesse todas as forças que dirigem a natureza e todas as posições de todos os itens dos quais a natureza é composta, se este intelecto também fosse vasto o suficiente para analisar essas informações, compreenderia numa única fórmula os movimentos dos maiores corpos do universo e os do menor átomo; para tal intelecto nada seria incerto e o futuro, assim como o passado, seria presente perante seus olhos”.

Pierre Simon, marquês de Laplace (1749—1827).

AGRADECIMENTOS

Agradeço:

À empresa pelo incentivo ao meu desenvolvimento e obtenção do grau de mestre em Engenharia Química.

Ao professor orientador Tito Lívio pelos ensinamentos e por sempre ter incentivado meu trabalho.

À professora orientadora Eliana Flávia que me ajudou muito na fase de interpretação do ocorrido no campo de petróleo, nas correções e organização da dissertação.

Aos amigos, colaboradores e incentivadores: Fabiano, Tayanne, Alexandre, Fernandinho, Mantovani, Monteiro, Carlos Henrique, Rodrigo Reksidler, Daniel Haas, Márcio (in memoriam) e Manoel Leopoldino.

Aos pais Rosita e Paulo, aos irmãos Paula e Robson, à vovó professora Utalina, ao vô Francisco e aos tios Maria Elisa e Neri que me apoiaram e incentivaram meus estudos.

Aos amigos que compreenderam os momentos difíceis, muitas vezes sem tempo para eles.

Aos gerentes Fabiano, Gilson, Rosalba e Becker pelo apoio e incentivo.

À SPE, Nace, e todas as outras fontes de consulta por disponibilizar todo o material necessário para a aquisição do conhecimento necessário para a compreensão dos fenômenos envolvidos.

E a Deus que tornou possível em nome de Jesus.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

ANÁLISE DO TRATAMENTO COM NITRATO EM CAMPO DE PETRÓLEO COM BIOGÊNESE DE SULFETO UTILIZANDO SIMULAÇÃO DE RESERVATÓRIO

Ericson Busato Cardoso

Junho/2017

Orientadores: Tito Lívio Moitinho Alves

Eliana Flávia Camporese Sérvulo

Programa: Engenharia Química

O presente estudo mostra uma avaliação do tratamento com nitrato em um campo de petróleo brasileiro de águas profundas por meio de simulação de fluxo e simulação da biogênese de H_2S por microrganismos procariontas redutores de sulfato (PRS). O sulfeto de hidrogênio é causa de riscos à saúde, perda de valor do petróleo, aumento dos custos das instalações e da produção, e corrosão. As simulações de fluxo em reservatório foram feitas no simulador Eclipse, da Schlumberger e as etapas de acidulação biogênica no simulador SourSimRL da empresa ESSS. Em razão do grande número de parâmetros do SourSimRL e da incerteza associada aos valores de grande parte desses parâmetros foi realizada uma análise de sensibilidade, onde foi possível identificar os parâmetros taxa de geração de H_2S e concentração de H_2S inibitória para os microrganismos PRS como os mais importantes para a produção de H_2S . O ajuste desses parâmetros em conjunto com a capacidade da rocha de adsorver H_2S permitiu representar o comportamento de produção de H_2S de 7 poços do campo utilizando 3 valores de temperatura máxima de geração de H_2S , 45°C, 63°C e 85°C. Como resultados foram obtidos valores de capacidade de adsorção de 0 a 20 mg de H_2S por kg de rocha, taxa de geração de H_2S de 0,59 a 10 mg/L por dia, e concentrações de H_2S inibitórias inferiores a 900 mg/L. Análise comparativa dos parâmetros dos diferentes poços indica a inibição de geração de H_2S pelo tratamento com nitrato em pelo menos um poço do campo.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

OILFIELD NITRATE TREATMENT EVALUATION BY BIOGENIC RESERVOIR SOURING SIMULATION

Ericson Busato Cardoso

June/2017

Advisors: Tito Lívio Moitinho Alves

Eliana Flávia Campoprese Sérvulo

Department: Chemical Engineering

This study shows an evaluation of nitrate treatment in a Brazilian deepwater oilfield by reservoir numeric flow simulation and H₂S biogenesis by sulfate reducing prokaryotic (SRP) microorganisms simulation. Hydrogen sulfide causes health risks, loss of oil value, increased costs of facilities and production, and corrosion. The reservoir flow simulations were performed on the Schlumberger Eclipse simulator and the biogenic souring in the ESSS SourSimRL simulator. Due to the large number of SourSimRL parameters and the great uncertainty associated to the values of a large part of these parameters, a sensitivity analysis was performed, where it was possible to identify the parameters H₂S generation rate and inhibitory H₂S concentration for the SRP microorganisms as the most important parameters for the H₂S production. These parameters plus the rock capacity to adsorb H₂S were used to represent 7 wells H₂S production using 3 maximum H₂S generation temperature values: 45°C, 63°C and 85°C. As results, adsorption capacity values from 0 to 20 mg H₂S per kg of rock, H₂S generation rate from 0.59 to 10 mg/L per day, and inhibitory H₂S concentrations of less than 900 mg/L were obtained. Comparative analysis of the parameters for the different wells indicates the inhibition of H₂S generation by treatment with nitrate in at least one well of this oilfield.

SUMÁRIO

1.	Introdução.....	1
1.1.	Motivação.....	1
1.2.	Objetivos.....	3
2.	Revisão da literatura.....	5
2.1.	Acidulação biogênica.....	5
2.2.	Microrganismos procariotas redutores de sulfato.....	6
2.2.1.	Fontes de carbono.....	7
2.2.2.	Nitrogênio e fósforo.....	11
2.2.3.	Concentração de sulfato.....	12
2.2.4.	pH.....	13
2.2.5.	Inibição pela salinidade.....	14
2.2.6.	Efeito da temperatura na biogênese de H ₂ S.....	15
2.2.7.	Limitação da geração de H ₂ S pela pressão.....	19
2.2.8.	Inibição da geração de H ₂ S por altas concentrações de sulfeto.....	20
2.3.	Técnicas de prevenção e mitigação da produção de H ₂ S.....	20
2.3.1.	Mitigação da acidulação biogênica com nitrato.....	23
2.3.2.	Dosagem de nitrato.....	29
2.4.	Adsorção de H ₂ S na rocha.....	36
2.5.	Dissociação e partição do H ₂ S.....	37
2.6.	Simulação numérica de fluxo reservatórios de petróleo.....	38
2.7.	Simulação de acidulação biogênica de reservatórios.....	40
3.	Metodologia.....	42
3.1.	Ajuste dos perfis de produção de água dos poços no simulador de fluxo.....	44
3.2.	Análise de sensibilidade.....	45
3.3.	Escolha dos valores dos parâmetros mais representativos.....	46
4.	Resultados e discussão.....	48
4.1.	Ajuste dos perfis de produção de água dos poços no simulador de fluxo.....	49
4.2.	Análise de sensibilidade.....	58
4.3.	Escolha dos valores dos parâmetros mais representativos.....	64
4.4.	Avaliação do consumo de sulfato.....	76
4.5.	Estudo dos tipos de água produzida.....	81
4.6.	Avaliação do tratamento com nitrato.....	95
5.	Conclusões.....	105
	Referências Bibliográficas.....	107

1. Introdução

O petróleo é gerado em pressões e temperaturas altas a partir de decomposição de matéria orgânica depositada juntamente com os sedimentos. Para se ter uma acumulação de petróleo é necessário que após o processo de geração ocorra a migração e que esta tenha seu caminho interrompido pela existência de algum tipo de armadilha geológica de rocha, propiciando sua acumulação em uma rocha porosa e permeável chamada de reservatório, de onde é produzido por meio de poços [1].

Na recuperação do petróleo a injeção de água pode ser feita desde o início da vida produtiva do reservatório, sendo possível manter a pressão em níveis elevados e preservar razoavelmente as características dos fluidos e do fluxo, sem geração de capa de gás [1]. Em muitos projetos a injeção de água é iniciada somente algum tempo após o início da produção, podendo ocasionar a geração de gás no reservatório caso a pressão caia até valores menores que a pressão de saturação.

A água de injeção pode ter quatro origens diferentes (1) Água subterrânea, coletada em mananciais de sub-superfície por meio de poços perfurados para este fim; (2) Água de superfície coletada em rios, lagos, etc.; (3) Água do mar; (4) Água produzida, isto é, a água que vem associada à produção de petróleo [1].

1.1. Motivação

A acidulação biogênica de reservatórios causada pela injeção de água de mar é um dos principais problemas associados à produção de petróleo. A injeção de água do mar tem como objetivo aumentar a produção e a recuperação do petróleo, mas introduz grande quantidade de sulfato (2800 mg/L) no reservatório, que pode ser utilizado por microrganismos procariotas redutores de sulfato (PRS) que geram H_2S . Este grupo microbiano compreende espécies distintas morfológica e fisiologicamente, que em comum são anaeróbias e utilizam sulfato como aceptor final de elétrons com geração de sulfeto de hidrogênio. Além do sulfato, esses microrganismos ainda necessitam de condições ambientais adequadas e outros nutrientes.

A biogênese de sulfeto causa uma série de problemas operacionais como corrosão, redução da qualidade do petróleo, redução da produtividade e injetividade dos poços por plugueamento com biofilme, riscos ambientais, de segurança e de saúde devido à toxicidade do sulfeto [2].

A injeção de nitrato tem sido uma prática adotada por algumas empresas petrolíferas para controle de microrganismos PRS e, por conseguinte, para redução da geração biogênica de sulfeto. A introdução de nitrato no reservatório favorece o metabolismo de redução de nitrato em relação ao metabolismo de redução de sulfato, gerando biocompetição entre bactérias capazes de reduzir nitrato (BRN) e espécies de microrganismos procariotas redutores de sulfato que não conseguem reduzir nitrato.

No entanto, o sucesso da aplicação de nitrato depende das características do reservatório, tipo de fluido injetor (água do mar, água produzida ou ambas); nível de matéria orgânica e inorgânica na água de injeção e formação, e modo de injeção, entre outras limitações. Deste modo, os conhecimentos de simulação e modelagem da acidulação biogênica de reservatórios são cruciais para uma decisão criteriosa para condução do tratamento executado em campo. Há demanda também do entendimento quanto ao sequestro mineral do H_2S e sobre o particionamento do H_2S entre as fases fluidas nos reservatórios [3].

Neste estudo, foram avaliados dados de poços de um campo de petróleo de águas profundas brasileiro onde a injeção de nitrato foi iniciada vários anos após o início da produção de petróleo, bem como da injeção de água do mar.

Os altos teores de H_2S produzidos por alguns dos poços do campo são controlados por meio de injeção de produtos químicos sequestrantes de H_2S , normalmente injetados nos poços produtores juntamente com o gás utilizado para elevação artificial ("*gas-lift*"), conforme esquema mostrado na figura 1, que mostra simplificada o sistema produtivo do campo, que é composto de plataforma de petróleo e vários poços produtores e injetores de água.

Há alguns trabalhos de simulação de acidulação biogênica na literatura, mas em geral não são utilizados dados reais de campo em comparação com os valores simulados. Neste trabalho, de forma inovadora, foi feito um ajuste de um modelo de acidulação biogênica de forma a representar o comportamento de produção de H_2S de todos os poços acidulados deste campo de petróleo.

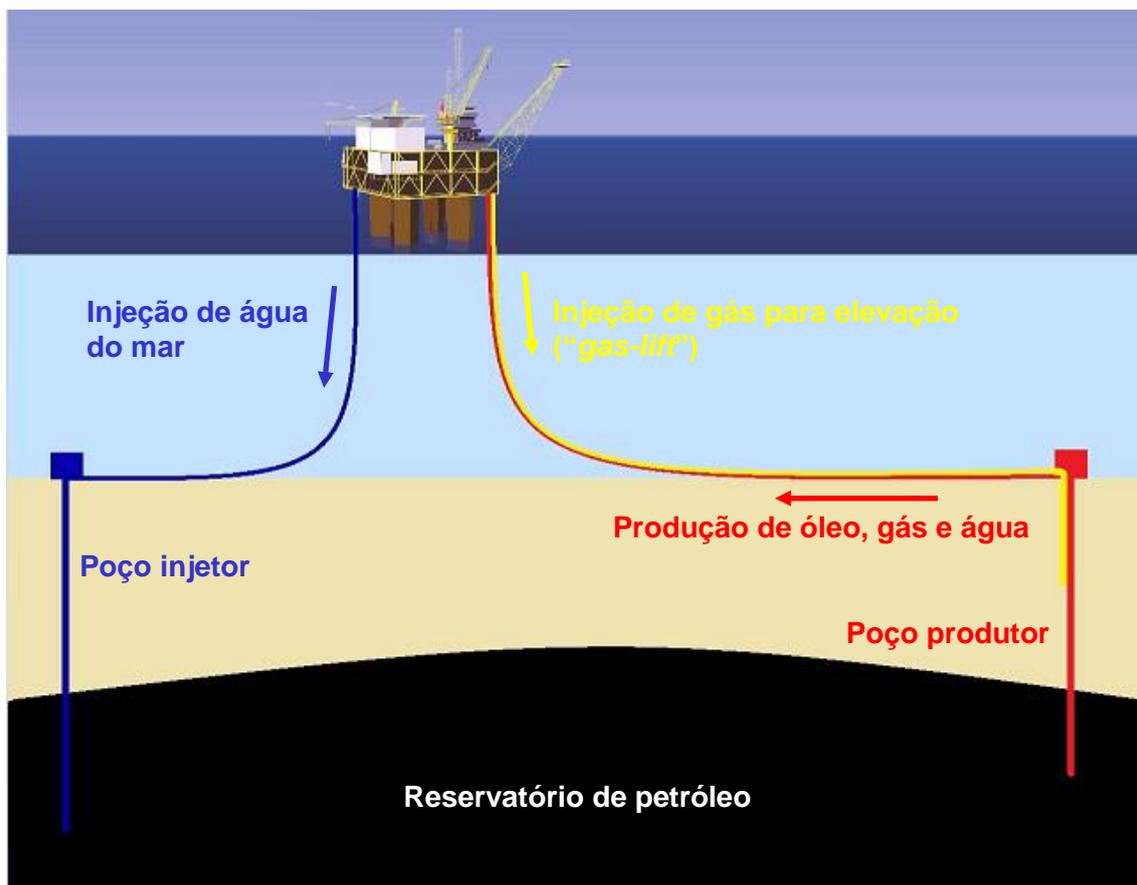


Figura 1: Esquema geral do sistema produtivo do campo de petróleo estudado [4].

1.2. Objetivos

O tempo de residência da água injetada no reservatório, no caminho entre poços injetores e produtores, pode ser vários meses até alguns anos, dependendo de fatores como a distância entre poços, quantidade de poços e espessura do reservatório, entre outros. Com esse tempo elevado de residência é esperado que o tratamento com nitrato também demore de vários meses até alguns anos para mostrar algum efeito na produção de H_2S dos poços. É importante salientar também que muito H_2S foi gerado antes do início da injeção de nitrato e antes da chegada da água tratada com nitrato às diversas regiões do reservatório.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo a avaliação do tratamento com injeção de nitrato no campo que ocorre desde 2009. Para tanto, dados de campo foram analisados utilizando ferramentas de modelagem e simulação da geração H_2S e

do fluxo de fluidos na rocha reservatório, com o objetivo de representar a produção de fluidos e de H₂S nos poços do campo. Este objetivo principal pode ser desdobrado em:

Ajuste do modelo de fluxo em reservatório: essa etapa foi realizada no simulador numérico de fluxo Eclipse, da Schlumberger para melhorar a representatividade de produção de fluidos dos poços do campo.

Obtenção de estimativa do perfil de produção de água dos poços: utilizando o simulador de fluxo Eclipse foram estimados os teores de água tratada com nitrato que cada poço acidulado está produzindo de forma a verificar se já é esperado algum efeito de mitigação ou não. Esses resultados da simulação de fluxo obtidos foram analisados juntamente com os resultados da simulação de acidulação biogênica para avaliar a efetividade do tratamento com nitrato em cada poço acidulado do campo.

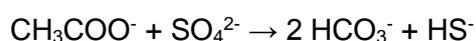
Simulação da acidulação biogênica no reservatório de petróleo: para a simulação do fenômeno da acidulação biogênica em reservatórios foi utilizado o simulador numérico 3D SourSimRL desenvolvido pela empresa brasileira de *software* científico e simulação de engenharia ESSS em parceria com a Oil Plus para Petrobras, Chevron, British Petroleum, Shell, ExxonMobil, Statoil e Total [5]. Para realizar a simulação de acidulação biogênica foi necessária uma busca na literatura com o objetivo de definir valores para os dados de entrada do simulador, mostrada a seguir nos itens 2.1, 2.3 e 2.4 da revisão da literatura, sendo que o item 2.1 trata das principais restrições inibitórias à geração de H₂S pelos PRS. Além dos dados da literatura, ainda foram utilizadas as análises químicas de fluidos produzidos do campo. Depois da definição das faixas de valores dos dados de entrada do simulador de acidulação biogênica, foi feita uma análise de sensibilidade com o objetivo de reduzir o número de parâmetros até possibilitar que o ajuste do simulador aos dados do campo fosse realizado no tempo disponível para a avaliação do tratamento com injeção de nitrato no campo.

2. Revisão da literatura

2.1. Acidulação biogênica

A acidulação biogênica é causada pela atividade de microrganismos procariotas redutores de sulfato (PRS), que são um grupo diversificado de microrganismos, que têm em comum a capacidade de utilizar sulfato como aceptor final de elétrons reduzindo-o a sulfeto enquanto oxidam diversos doadores de elétrons durante a respiração anaeróbia [6]. Abaixo estão mostradas algumas das reações de oxidação de compostos orgânicos por ação de microrganismos PRS, em anaerobiose, com geração de sulfeto [2].

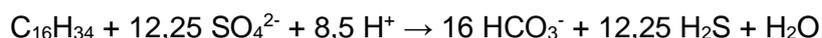
Acetato:



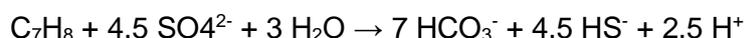
Propionato:



Hexadecano:



Tolueno:



Dada a abundância de óleo e de sulfato em reservatórios de petróleo com injeção de água do mar, é esperada geração de H_2S nas regiões do reservatório onde a temperatura é suficientemente baixa para permitir a atividade de microrganismos procariotas redutores de sulfato [2].

A seguir serão abordadas algumas características dos microrganismos PRS e as condições necessárias para a sua atividade.

2.2. Microrganismos procariotas redutores de sulfato

A capacidade de reduzir sulfato é identificada em quatro diferentes filos do domínio Bacteria (Proteobacteria, Firmicutes, Nitrospira e Thermodesulfobacterium), denominadas bactérias redutoras de sulfato (BRS), bem como nos filos Euryarchaeota e Crenarchaeota do domínio Archaea [7,8]. Neste trabalho, este grupo microbiano, que engloba espécies que em comum são anaeróbias e têm a capacidade de realizar o processo de respiração anaeróbica, utilizando sulfato como aceptor de elétrons, e geração de altas concentrações de sulfetos [9], será referendado procariotas redutores de sulfato e representado pela sigla PRS.

As bactérias redutoras de sulfato (BRS) foram os primeiros microrganismos recuperados de campos de petróleo [7]. E, de acordo com KASTER *et al.* [10], podem ser os maiores contribuintes para a produção de H₂S em reservatórios de petróleo [10], principalmente em campos “*offshore*” cuja recuperação do óleo se dá pela injeção de água do mar, onde o íon sulfato é abundante [11].

Historicamente, as técnicas microbiológicas clássicas de enumeração celular indicam que em um mililitro de água do mar a concentração típica de bactérias varia de 100 a 1000 células/mL, embora seja indicada a presença de milhões de microrganismos procariotas (bactérias e archaeas) por técnicas de biologia molecular [12]. Isto porque apenas uma pequena porcentagem desses microrganismos é possível cultivar *in vitro* (< 0,1%), embora seja reconhecido que um número muito maior esteja viável e ativo nos ambientes naturais. No que concerne aos PRS, números tão baixos quanto 1 célula/L em ambientes naturais têm sido comumente reportados [13]. Esses organismos podem ser referenciados como procariotas viáveis, mas não cultiváveis [14].

Os procariotas redutores de sulfato podem existir tanto endogenamente nas profundezas dos reservatórios ou podem ser introduzidos nos reservatórios durante o desenvolvimento dos campos como, por exemplo, durante as operações de perfuração ou durante a fase produtiva [15]. Algumas investigações mostraram que os microrganismos procariotas redutores de sulfato termófilos são endógenos do reservatório e não resultado de contaminação por fluido de perfuração ou injeção de água do mar [16]. Também estudos das sequências genéticas de microrganismos

provenientes de amostras de águas produzidas provenientes dos campos Dan e Halfdan, no Mar do Norte, mostraram que apenas uma pequena fração estaria associada a procariotas redutores de sulfato mesófilos, provavelmente introduzidos nos reservatórios pela injeção de água do mar. Ambos os PRS, bactérias e archaeas, estavam presentes e foi demonstrada a atividade de culturas de PRS do campo de Dan em temperatura elevada (60°C) [17].

GITTEL *et al.* [17] citam estudos de Dahle *et al.* e Li *et al.*, que comprovaram ser o sulfeto produzido por PRS não endógenos ao reservatório, mas introduzidos durante a exploração das formações de óleo ou injeção de água.

Os microrganismos redutores de sulfato podem ter vida livre ou formar biofilme. Os biofilmes podem ser definidos como sendo estruturas complexas, que apresentam uma variável distribuição de células e agregados celulares, polímeros extracelulares e espaços vazios ou canais de água que podem ou não ser contínuos com a fase líquida. Os exopolímeros podem atuar como captadores de íons essenciais ao crescimento dos microrganismos presentes no biofilme, devido às suas características físico-químicas. Além disso, podem interferir nos mecanismos de corrosão pelo favorecimento à criação de áreas de aeração diferencial, assim como servir de fonte nutricional em caso de baixa disponibilidade de nutrientes. Além de atuarem na fixação dos microrganismos, os exopolímeros também agem como meio de proteção contra biocidas atuando como barreira à difusão entre o seio do biofilme e o meio aquático reduzindo, portanto, a ação bactericida nos microrganismos sésseis [18].

O conhecimento da influência das condições ambientais no crescimento dos microrganismos redutores de sulfato e na geração de H₂S é necessário para a modelagem do fenômeno nos simuladores. A seguir estão reunidos resultados de estudos de alguns autores das condições necessárias para a ocorrência da acidulação biogênica, bem como algumas técnicas de prevenção e tratamento usuais para seu controle.

2.2.1. Fontes de carbono

Os microrganismos PRS podem utilizar diferentes compostos orgânicos como fontes de carbono e energia. TANG *et al.* [19] citam os trabalhos de Lens *et al.* e Rabus

et al. e reportam uma variedade de compostos possíveis, sendo que estes incluem ácidos monocarboxílicos como fórmico, acético, propiônico, butírico, láctico e pirúvico, ácidos dicarboxílicos como málico, fumárico e succínico, e álcoois incluindo metanol, etanol, 1-propanol, 2-propanol, 1-butanol e glicerol, bem como acetaldeído. Aminoácidos, furfural, nitrogênio metilado e compostos sulfurados, como benzotiobenzeno e dibenzotiofeno, hidrocarbonetos aromáticos e hidrocarbonetos saturados também podem ser utilizados como fontes de carbono por PRS [19]. No entanto, o consumo dos diferentes doadores de elétrons resultará em distintos rendimentos celulares [20].

LAMBO *et al.* [21] em ensaios com água e óleo produzidos no campo de Enemark, verificaram que os PRS utilizaram hidrocarbonetos do óleo, primariamente tolueno, xileno e alcanos de C8 a C18.

KORONELLI *et al.* [22], em experimentos de laboratório utilizando uma associação de bactérias oxidantes de hidrocarbonetos e procariotas redutores de sulfato, demonstraram a habilidade destes microrganismos em degradar completamente n-alcanos a CO₂ e H₂O. Primeiro os hidrocarbonetos foram transformados em compostos oxidados para depois serem utilizados como substrato.

TANJI *et al.* [23] verificaram a capacidade de microrganismos PRS, amostrados de um poço produtor japonês, utilizarem uma mistura de alcanos (C5-C17), além de petróleo. Após a incubação por 190 dias os autores detectaram consumo significativo de tolueno, que foi quase totalmente degradado, e pequeno consumo de outras moléculas aromáticas. O decréscimo de concentração de n-alcanos no petróleo foi menor que o do tolueno, sendo que o de alcanos de 15 a 17 átomos de carbono foi maior do que o de alcanos com 6 a 9 átomos de carbono. TANJI *et al.* [23] ressaltam ainda que não está claro se a produção de ácidos orgânicos voláteis é necessária para a redução de sulfato. COOMBE *et al.* [24] utilizaram o tolueno como principal doador de elétrons e fonte de carbono para os PRS nas suas simulações de produção de H₂S do campo de óleo pesado de Alberta no Canadá.

RUETER *et al.* [25] fizeram cultivo misto a 60°C em laboratório com atividade redutora de sulfato utilizando petróleo e n-decano. Também isolaram uma cepa que apresentou capacidade de redução de sulfato utilizando como fonte de carbono n-alcanos (C6-C16) e ácidos graxos de C4 a C18. Nenhum crescimento foi observado em H₂, etanol ou lactato. Além disso, também trabalharam com culturas capazes de utilizar alquilbenzenos e xilenos [25].

KNIEMEYER *et al.* [26] obtiveram crescimento de culturas de PRS utilizando propano e butano como única fonte de carbono.

Segundo Sunde e Dinning *et al.*, citados por DINNING *et al.* [27], as fontes de carbono mais comumente utilizadas pelos PRS são os ácidos orgânicos voláteis, como formiato, acetato, propionato e butirato.

Os ácidos orgânicos voláteis (AOV) são definidos como ácidos carboxílicos solúveis em água contendo de um a cinco átomos de carbono por molécula e são encontrados em quantidades variáveis na água salgada. O ácido fórmico geralmente não é encontrado em água natural sem poluição. Os AOV ocorrem predominantemente na forma de ânion em águas naturais com pH maior ou igual a 5 [28] e podem ser originados da fase óleo por processos biogeoquímicos em ambientes com temperaturas abaixo de 85°C. Formiato, acetato, propionato e butirato são intermediários chave na degradação anaeróbia da matéria orgânica [29]. Acetato é um dos principais metabólitos produzidos pela oxidação incompleta de ácidos graxos acoplada com redução de sulfato [30].

GRIGORYAN *et al.* [31] com a introdução de nitrato no seu biorreator obtiveram transientemente altas concentrações de acetato, indicando oxidação dos AOV em dois estágios, o primeiro de propionato ou butirato para acetato e o segundo de acetato a CO₂. O acúmulo de acetato foi associado à inibição pelo nitrato mais do segundo estágio que do primeiro com a injeção de nitrato:

- 1) propionato + 2H₂O → acetato + CO₂ + 6 H⁺ + 6 elétrons
 butirato + 2H₂O → 2 acetato + 5 H⁺ + 4 elétrons

- 2) acetato + 2 H₂O → 2 CO₂ + 7 H⁺ + 8 elétrons

Similarmente, CALLBECK *et al.* [32] verificaram produção de acetato a partir do propionato e butirato. O acúmulo de acetato foi associado à inibição pela injeção de nitrato, sendo mais pronunciada no segundo estágio, de consumo de acetato, que do primeiro, relativo ao consumo de propionato ou butirato [31].

De acordo com os estudos de CALLBECK *et al.* [33], quando AOV foram utilizados como fontes de carbono por populações microbianas, a produção de acetato

proveniente de propionato e butirato foi vista ser associada à redução de sulfato, mas não à redução de nitrato. CALLBECK *et al.* [33], nos seus experimentos em biorreator utilizando óleo pesado como fonte de carbono, relatam que acetato foi produzido sempre que sulfato foi utilizado como acceptor de elétrons. Porém, segundo estes autores, na presença de nitrato, as BRN catalisam a completa oxidação dos hidrocarbonetos a CO₂, sem excreção de acetato. Também GRIGORYAN *et al.* [31] evidenciaram, em estudo desenvolvido em biorreator, que o acetato é fonte de carbono adequada para redução de nitrato, mas não para redução de sulfato.

HOFFMAN *et al.* [34] distinguem os PRS em dois grupos com base na capacidade metabólica de acordo com a citação de Pfennig e Widdle: os que não conseguem oxidar acetato e os que oxidam acetato completamente a CO₂.

As águas produzidas pelos campos normalmente contêm grandes quantidades de ácidos orgânicos de cadeia curta [6]. As análises de amostras de água produzida coletadas no separador de uma plataforma de um campo em Akita no Japão resultaram em 183 mg/L de lactato, 540 mg/L de acetato, 154 mg/L de propionato e 48 mg/L de butirato [23]. Em outro campo, KUIJVENHOVEN *et al.* [35] mencionam concentrações de AOV na água de formação de até 2500 mg/L. A água de formação consiste na água original do reservatório.

Um estudo feito com as águas descartadas no Mar do Norte indicou concentração de 700 mg/L de acetato, sem levar em conta os demais compostos que podem servir como fonte de carbono e energia para os organismos redutores de sulfato [6].

WALSH *et al.* [36], mostram análises de compostos orgânicos solúveis na água de quatro plataformas do Mar do Norte, com concentrações de ácidos orgânicos entre 717 e 1135 mg/L, fenóis de 0,6 a 11 mg/L e BTEX de 2,4 a 9 mg/L.

VANCE e BRINK [37] citam que Carothers e Kharaka reportaram concentrações totais de AOV entre 60 e 4900 mg/L na água de reservatórios de óleo da Califórnia e do Texas.

Águas de reservatórios do campo de Bonga podem ter níveis tão altos de AOV quanto 2000 mg/L, que são considerados como fonte metabolizável de carbono e energia suficiente para o crescimento de PRS [38].

O nível de ácidos orgânicos voláteis da água de formação aparentemente está estreitamente relacionado à temperatura do reservatório. Reservatórios de baixa

temperatura são frequentemente associados a pouco ou nenhum ácido orgânico volátil na água de formação. Acidulação biogênica nesses campos é muito dependente dos níveis de outras fontes de carbono metabolizáveis. É, portanto crítico identificar o tipo e quantidade de carbono orgânico dissolvido, incluindo BTEX derivado do óleo ou produtos de degradação microbiana [39].

Devido a sua relativa solubilidade na água, os compostos aromáticos de baixa massa molecular como benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX), são excelentes fontes de carbono e energia, bem como acetato e hexadecano, desde que em concentrações não tóxicas [40]. WALSH *et al.* [36] distinguem seis classes de compostos orgânicos quanto à solubilidade em água: (1) Fenóis de C6 a C9: altamente solúveis; (2) Fenóis C10+: particionam entre as fases; (3) Benzeno, tolueno, etil-benzeno e xilenos (BTEX): alta a moderada solubilidade em água; (4) Ácidos de C1 a C4: altamente solúveis; (5) Ácidos C5+: pouco solúveis em água dependendo do número de carbonos e do pH; e (6) Hidrocarbonetos poliaromáticos: baixa solubilidade em água. Com base na solubilidade em água, acetato seria utilizado pelos PRS preferencialmente aos demais compostos.

Em um sistema multifásico, como óleo e água, a partição dos compostos orgânicos para a fase aquosa é favorecida quando existe uma alta razão óleo / água, sendo maior para o acetato devido à menor disponibilidade de outros componentes na fase aquosa [40]. Algumas espécies de PRS combinam a capacidade de degradação de hidrocarbonetos e redução de sulfato, e pode-se imaginar que acetato gerado na degradação do óleo possa ser consumido por outros microrganismos [33].

CALLBECK *et al.* [33] obtiveram redução completa do nitrato (248 mg/L) e sulfato (192 mg/L) em estudo com coluna de areia, indicando que o óleo residual consistiu em excesso de doadores de elétrons.

2.2.2. Nitrogênio e fósforo

Em geral, as fontes nutricionais necessárias para o crescimento dos procariontes redutores de sulfato são similares às das bactérias. O nitrogênio é essencial na síntese de aminoácidos, proteínas, DNA e RNA. Segundo SUZUKI e SUGIMURA [41], a concentração de nitrogênio total na água do mar é praticamente constante da superfície

para o fundo, variando de 0,42 a 0,56 mg/L, embora a concentração de nitrogênio orgânico seja maior na camada superficial e apresente um intenso decaimento nas zonas mais profundas.

Fosfato é particularmente importante para o crescimento microbiano e a quantidade de fosfato necessária para suportar os níveis de atividade dos PRS nos reservatórios é muitas vezes desconhecida [42]. Entretanto, muitas águas de formação contêm ácidos orgânicos voláteis e outras fontes nutricionais como amônia, nitrato e sais de fósforo [28].

Medições convencionais de nitrogênio e fósforo no campo frequentemente resultam em valores abaixo do limite de detecção dos equipamentos utilizados. Entretanto, é ainda questionável se fontes de nitrogênio ou fósforo estão presentes em uma água, em particular, porque a quantidade necessária para crescimento microbiano é também bem abaixo dos limites convencionais de detecção [43].

Apesar das concentrações de fontes de nitrogênio serem tipicamente suficientes nos reservatórios, as concentrações de fósforo são usualmente baixas, potencialmente limitando o metabolismo microbiano no reservatório [44].

Segundo GRIGORYAN *et al.* [31], inibidores de corrosão e biocidas comumente injetados durante a produção do campo podem conter quantidades adequadas de fósforo para estimular o crescimento dos PRS no reservatório. A contínua injeção de produtos químicos como inibidores de corrosão e desemulsificantes pode fornecer suporte adicional de fontes de nitrogênio e fósforo [45].

2.2.3. Concentração de sulfato

A água do mar contém aproximadamente 2800 miligramas por litro de sulfato. Na maioria dos casos essa concentração de sulfato excede a concentração dos ácidos orgânicos voláteis (AOV) na água de formação. Desde que a reação bioquímica dos PRS requer um mol de AOV para combinar com um mol de sulfato, há sempre mais do que o bastante sulfato para satisfazer os ácidos orgânicos voláteis que estão presentes na água de formação. A diminuição da concentração de sulfato na água do mar injetada até níveis abaixo das concentrações de ácidos orgânicos voláteis na água de formação simplesmente reduz os níveis de sulfato a ponto de a falta de sulfato limitar os níveis de sulfeto de hidrogênio produzido [46].

A injeção de 100 mg/L de sulfato, pela respiração dos PRS, resultaria em aproximadamente 33 mg/L de sulfeto a 100% de conversão. Conclui-se então que remoção de sulfato pode ter efeito limitado sobre a acidulação biogênica. Logo, concentrações tão baixas de sulfato como 20 mg/L permitiriam a geração de 6,7 mg/L de sulfeto [47]. Além disso, a partição do H₂S entre os fluidos do reservatório e a adsorção do H₂S na rocha reservatório podem ter efeito significativo de diminuir a quantidade de H₂S que chega aos poços produtores.

EDEN *et al.* 1993 [48] reportaram que o metabolismo dos PRS ficava comprometido e incapaz de fazer a redução de sulfato a sulfeto quando a concentração de sulfato ambiental era diminuída até por volta de 20 mg/L.

2.2.4. pH

WILLOW e COHEN [49] citam que PRS são conhecidos por prosperar em ambientes com pH na faixa de 5 a 9, sendo que valores de pH fora desta faixa normalmente resultam em atividade reduzida. Apesar disso, nos estudos de VISSER *et al.* [50] com biorreator anaeróbio os microrganismos toleraram pH 10 e KOLMERT e JOHNSON [51] observaram que uma cultura mista de PRS acidófilos era capaz de crescer em pH 3.

Segundo MAGOT *et al.* [30], o pH dos reservatórios está usualmente na faixa de 3 a 7. Já segundo SOUZA *et al.* [52], tipicamente em reservatórios de petróleo são encontrados valores de pH entre 6 e 9, dentro da faixa de condições de pH favoráveis à atividade dos PRS. Segundo HERBERT *et al.* [42], a atividade de PRS raramente ocorre fora da faixa de pH de 6 a 9.

ZULUAGA *et al.* [53] consideram os PRS ativos em uma faixa de pH de 4,5 a 11, o que abrange os valores de pH encontrados em águas de campos de petróleo.

EVANS e DUNSMORE [43] obtiveram geração de sulfeto em pH de 5 a 8 nos seus experimentos com microrganismos coletados das facilidades de produção do Mar do Norte. Entretanto não verificaram crescimento em pH 4 e pouco crescimento em pH 9.

O pH ainda pode influenciar o crescimento dos PRS de forma indireta, pela dissociação do H₂S que é fortemente dependente do pH. Em meio ácido o efeito tóxico

do sulfeto sobre as células é maior que em meios neutros ou alcalinos, pois o sulfeto neste caso está predominantemente na forma não dissociada, podendo permear por transporte passivo pela membrana celular [54].

2.2.5. Inibição pela salinidade

A alta concentração de sais na água atua como um inibidor do crescimento de PRS [47]. FLATVAL *et al.* [55] e BURGER *et al.* [47] mencionam que salinidades mais altas que 200.000 mg/L de sólidos totais dissolvidos limitam o desenvolvimento dos PRS [35]. KUIJVENHOVEN *et al.* [38] colocam o valor limite máximo de salinidade em 150.000 a 200.000 mg/L.

KATO *et al.* [56] fizeram uma busca na literatura para ter uma ideia mais prática dos prováveis limites, com finalidade de modelagem de H₂S, que revelou ser possível o crescimento até 240.000 mg/L.

Segundo ZULUAGA *et al.* [53], a atividade dos PRS decresce em valores maiores que 100.000 mg/L de sólidos totais dissolvidos até a inativação com 150.000 mg/L. HERBERT *et al.* [42] e SOUZA *et al.* [52] consideram que a atividade de PRS está usualmente restrita a salinidades menores que 10%, embora tenham sido identificadas cepas halotolerantes e halófilas.

EVANS e DUNSMORE [43] em seus experimentos de laboratório encontraram ótimas condições de crescimento de PRS em salinidade de 36.000 mg/L em temperaturas de 30 e 60°C. Também obtiveram geração de H₂S em taxa mais lenta a 100.000 mg/L de salinidade e 30°C. No entanto, na salinidade de 100.000 mg/L combinada com a temperatura de 60°C não houve crescimento, o mesmo ocorrendo na salinidade de 200.000 mg/L, tanto a 30 quanto a 60°C.

DUNSMORE *et al.* [57] obtiveram produção de H₂S desprezível em todos os níveis de salinidade testados na temperatura de 80°C. Em salinidade de 35.000 mg/L a produção de H₂S foi expressiva nas temperaturas de 30 a 60°C. Os experimentos feitos com salinidade de 200.000 mg/L resultaram em produção baixíssima de H₂S. Em salinidade de 100.000 mg/L foi obtida produção considerável de H₂S a 30°C e baixa a 60 ou 80°C.

Embora os autores citados anteriormente mencionarem crescimento de PRS em salinidades bem mais elevadas, MAXWELL e SPARK [47] mencionam que, se as populações de PRS dominantes forem marinhas, esses microrganismos serão inibidos onde a salinidade for maior que 60.000 mg/L. Em geral a acidulação biogênica ocorre em reservatórios com até 60.000 mg/L de salinidade, apesar de alguns reservatórios conterem até 200.000 mg/L de sal na água [15].

2.2.6. Efeito da temperatura na biogênese de H₂S

A temperatura também exerce grande influência sobre o metabolismo dos microrganismos PRS. A comunidade microbiana pode ir de redutores de sulfato mesofílicos a termofílicos, dos domínios Bacteria a Archaea [8]. Enquanto os PRS termófilos são capazes de crescer na faixa de temperatura de 50 a 90°C, os PRS mesófilos não crescem em temperaturas maiores que 45°C [28].

SOUSA [58] cita Postgate e, Barton e Tomei, mencionando que a maioria dos PRS é classificada como mesófila, com temperatura ótima de crescimento entre 25 e 40°C, mas alguns podem resistir a temperaturas até -5°C (psicrófilos) e outros apresentam crescimento ótimo em temperaturas superiores a 75°C (hipertermófilos).

A maioria dos PRS somente está ativa dentro da faixa de temperatura de 5 a 70°C. Espécies mesofílicas como as encontradas na água do mar têm maior atividade entre 50 a 70°C, mas há relatos de atividade microbiana em temperaturas de até 98°C desde que em pressão de reservatório [42].

Apesar de microrganismos redutores de sulfato hipertermofílicos com temperatura ótima de crescimento acima de 60°C não serem incomuns, a grande maioria dos microrganismos mesofílicos não suporta temperaturas acima de 70°C nem por tempos tão curtos quanto 30 segundos [59]. A grande maioria dos microrganismos não tem capacidade de crescer em temperaturas superiores a 45°C. Isso porque proteínas e outros constituintes celulares degradam nessas temperaturas. Entretanto microrganismos termófilos e hipertermofílicos especialmente adaptados existem [43]. Temperaturas mais altas são toleráveis quando combinadas a altas pressões [59].

De acordo com Stetter *et al.* citados por IMMANUEL *et al.* [60], não é esperado que microrganismos se desenvolvam em temperaturas acima do limite teórico para a vida (130°C - 150°C) como é comum em reservatórios muito profundos, porque moléculas biológicas não são estáveis nessas temperaturas. VOORDOUW *et al.* [68] em seus estudos mostraram que as taxas de acidulação biogênica eram controladas pela temperatura no campo.

Reservatórios de óleo às vezes se estendem por centenas de quilômetros quadrados e, então, o tempo de residência dos fluidos pode ser de anos. Sejam os microrganismos introduzidos via injeção de água ou residentes no reservatório os redutores de sulfato em alguns reservatórios podem metabolizar o sulfato da água do mar e então produzir sulfeto que pode potencialmente acidular o poço ou reservatório. Grandes volumes de água injetada podem resfriar zonas do reservatório próximas aos poços injetores permitindo o crescimento de PRS mesófilos nesta zona. Em zonas mais profundas do reservatório onde o resfriamento causado pelo injetor é menos intenso, é mais esperado que se proliferem PRS termófilos ou hipertermófilos [61]. Devido a elevadas temperaturas e limitações de nutrientes em reservatórios de óleo quentes, previamente foi questionado se a geração ocorre principalmente perto do poço injetor onde a zona ativa é resfriada pelo contato com água injetada [62].

Os reservatórios do Mar do Norte estão usualmente preenchidos com fluidos em temperatura maior que 100°C, o que é geralmente muito quente para o desenvolvimento da vida microbiana. Entretanto, a acidulação biogênica ocorre nas vizinhanças dos poços injetores, onde ocorre o resfriamento do reservatório com o deslocamento dos fluidos pela água do mar fria injetada, resultando em temperaturas mais baixas entre 50 e 70°C [10,66].

Pesquisadores descobriram que archaeas termofílicas, que estão presentes em fontes hidrotermais nas profundezas do mar, podem sobreviver na água gelada do mar e habitar reservatórios de petróleo com temperatura de 100°C [8]. Archaeas foram encontradas em campos de petróleo com temperaturas próximas a 80°C [17].

ROZANOVA *et al.* [64] isolaram de amostras de água e óleo de reservatórios do campo de White Tiger, no Vietnã, bactérias redutoras de sulfato termofílicas capazes de oxidar lactato, butirato, alcanos de 12 a 16 carbonos do óleo a temperatura de 90°C.

Há bastante informação na literatura sobre os limites de temperatura dentro dos quais os PRS são capazes de aumentar sua população e gerar H₂S. Alguns desses limites estão organizados na tabela 1:

Tabela 1: faixas de temperatura favoráveis à geração de H₂S por PRS.

Microrganismo	Faixa de temperatura (°C)	Referência
PRS	10-95	BURGER <i>et al.</i> [65]
PRS	30-80	BURGER <i>et al.</i> [65]
PRS	35-95	KUIJVENHOVEN <i>et al.</i> [35]
PRS	15-37	VANCE e BRINK [37]
PRS	Até 85	ZULUAGA <i>et al.</i> [53]
PRS	40-95	FLATVAL <i>et al.</i> [55]
PRS	15-95	KUIJVENHOVEN <i>et al.</i> [38]
PRS	Até 85	EVANS e DUNSMORE [43]
PRS	10-43	DELSHAD <i>et al.</i> [66]
PRS termófilos	38-77	DELSHAD <i>et al.</i> [66]
PRS hipertermófilos	73-104	DELSHAD <i>et al.</i> [66]
PRS mesófilos	15-45	SOUZA <i>et al.</i> [52]
PRS termófilos	40-80	SOUZA <i>et al.</i> [52]
PRS	30-39	BERNARDEZ <i>et al.</i> [67]

Nos cultivos feitos com água e óleo produzidos do campo “Argentina-C” (até 1700 mg/L de sulfato) para determinar se temperatura, salinidade ou falta de nutrientes era fator limitante para a atividade de PRS, não foi detectada nenhuma geração de H₂S a 60°C, sendo a redução de sulfato significativa a 37°C com taxas de até 8 mg/L de sulfato produzido por dia [68].

Segundo GIEG *et al.* [15], o limite superior de temperatura para atividade microbiana em reservatórios de petróleo foi estimado em 80°C com base em medições geoquímicas, que mostram que óleos biodegradados não são encontrados em reservatórios acima de 80°C.

MOOSA *et al* [69] utilizando uma cultura mista de PRS mostraram aumento significativo na taxa de redução de sulfato aumentando a temperatura de 20 para 35°C. O aumento da temperatura para 40°C levou a um decréscimo da atividade.

TANG *et al.* [19] citam os trabalhos de Widdel, Beeder *et al.*, Liu *et al.*, Goorissen *et al.*, Plugge *et al.*, Nilsen *et al.*, Fardeau *et al.* e Rees *et al.* em uma tabela com a faixa de temperatura de crescimento de alguns PRS, sendo elas: *Desulfobacter* (28-32°C), *Desulfobulbus* (28-39°C), *Desulfosarcina* (33-38°C), *Desulfovibrio* (25-35°C), *Thermodesulforhabdus novegicus* (44-74°C), *Desulfotomaculum luciae* (50-70°C), *Desulfotomaculum thermobenzoicum* (45-62°C), *Desulfotomaculum thermocisternum* (41-75°C) e *Desulfotomaculum thermosapovorans* (35-60°C). Mostrando a diversidade de microrganismos envolvida, com crescimento entre 25 e 75°C.

Bactérias redutoras de sulfato termofílicas são formadoras de esporos e algumas cepas sobrevivem em temperaturas de até 78°C [16].

NIHALANI *et al.* [70] coletaram amostras em diferentes pontos de um sistema produtivo da Oil India Limited, como cabeças de poços, tratador de emulsão e sistema de bombeamento para identificar a contaminação por microrganismos redutores de sulfato. Os autores observaram que a maior presença de PRS foi encontrada a 37°C e em menor número a 55°C. Em 70°C a presença foi moderada e, em muito poucos casos, a presença de PRS foi observada a 90°C.

DUNSMORE *et al* [57] utilizaram bactérias redutoras de sulfato isoladas de água do mar e da água produzida de vários campos de petróleo para definir envelopes de pressão e temperatura, e de salinidade e temperatura para geração de H₂S e atividade microbiana. Os PRS foram incubados por 30 dias e as maiores produções de H₂S foram obtidas em pressão atmosférica em temperaturas de 25 a 60°C. A produção de H₂S na temperatura de 80°C foi muito baixa ou nula, mesmo à pressão atmosférica. Os experimentos sob pressão resultaram em alguma produção de H₂S entre 2000 e 3000 psi e pequena produção de H₂S de 5000 a 15000 psi, com diversos casos de produção nula.

A archaea redutora de sulfato *Archaeoglobus fulgidus* foi isolada de um reservatório profundo com temperatura de 120°C [71].

REINSEL *et al.* [72] mostraram que a adição de nitrato inibe a produção de H₂S em colunas de arenito inoculadas com água produzida e incubadas a 60°C. Estudos em

células de fluxo em laboratório demonstraram que um consórcio microbiano de água produzida foi capaz de fazer redução de nitrato e oxidação de sulfeto a 60°C [73].

Apesar de pouco trabalho ter sido realizado nessa área, a possibilidade de PRS mesófilos se tornarem mais resistentes ao calor, como por exemplo, por mutação ou seleção, é improvável a não ser por pequenos aumentos. Em outras palavras, PRS mesofílicos não têm probabilidade de se tornarem termofílicos em escala de tempo normal [42].

2.2.7. Limitação da geração de H₂S pela pressão

Muitos microrganismos não podem crescer sob altas pressões. Pressões acima de 10.000 psi (689,5 bar) podem até mesmo afetar a taxa de crescimento de organismos barófilos e apesar da existência de barófilos extremos sua taxa de crescimento é consideravelmente mais baixa nesta condição. Testes de laboratório usando amostras pressurizadas de fundo de poço e incubadas sob pressão, indicaram inibição do crescimento de PRS em altas pressões (9000 e 15000 psi, ou 620 e 1034 bar) [57].

A fisiologia dos PRS é alterada com o aumento da pressão hidrostática: PRS isolados da água do mar crescem e geram H₂S em pressões de até 600 bar, mas há efeitos observáveis no seu metabolismo, na quantidade de sulfeto produzido e também no formato em pressões tão baixas como 200 bar [42]. Tipicamente em reservatórios de óleo é encontrada pressão propícia para o desenvolvimento dos PRS (abaixo de 450 bar) [52]. É comumente aceito que a o crescimento e geração de H₂S por PRS requer pressão abaixo de 500 bar [55].

HERBERT *et al.* [42] nos seus estudos com duas cepas de bactérias isoladas do Mar do Norte obtiveram crescimento de PRS entre 10 e 45°C e de 1 a 500 bar. As faixas de pressão e temperatura em que obtiveram crescimento mostram efeito de redução da faixa de temperatura favorável com o aumento da pressão.

2.2.8. Inibição da geração de H₂S por altas concentrações de sulfeto

Microrganismos redutores de sulfato têm resistência aos efeitos tóxicos do sulfeto até uma concentração inibitória. Se o H₂S não for removido das proximidades dos PRS, sua atividade será reduzida, podendo inclusive cessar [43]. O mecanismo exato da inibição por sulfeto ainda não está completamente esclarecido e existem diferentes pontos de vista [19].

KALYUZHNYI *et al* [74] defendem que o sulfeto se torna tóxico aos microrganismos procariotas redutores de sulfato em concentrações de sulfeto não dissociado de 150 a 300 mg/L.

TANG *et al.* [19] citam que segundo os estudos de Okabe *et al.*, O'Flaherty e Colleran, Hilton e Oleszkiewicz, e McCartney e Oleszkiewicz, que os níveis de sulfeto total inibitórios estão na faixa de 64 a 2059 mg/L.

ROSNES *et al.* [16] relatam que em alguns trabalhos em torno de 100 mg/L de H₂S inibiram o crescimento de PRS termófilos na formação, entretanto trabalho mais recente mostra que cepas de PRS termófilos são capazes de crescer em concentrações de sulfeto de 600 mg/L.

HAGSHENAS [75], reportando Larsen, cita que o fluido produzido no “backflow” dos injetores do campo de Skjold na Noruega continha populações viáveis de PRS e concentrações de H₂S tão altas quanto 60 mg/L.

2.3. Técnicas de prevenção e mitigação da produção de H₂S

Tratar os sintomas de acidulação biogênica fechando poços ou fazendo o tratamento do gás produzido têm sido as respostas usuais na indústria do petróleo. As tentativas de prevenir o início da acidulação biogênica têm se baseado no tratamento

da água injetada com agentes biocidas. Tecnologias baseadas em princípios de ecologia microbiana também já foram utilizadas com aparente sucesso [2]. A principal dificuldade em minimizar o processo de acidulação biogênica é a dificuldade de acesso aos PRS no ambiente de reservatório [46].

Os principais métodos de tratamento da acidulação biogênica de reservatórios são a injeção de nitrato e a adição de biocidas, principalmente o Sulfato de Tetrakis Hidroximetil Fosfônio (THPS: “*Tetrakis Hydroxymethyl Phosphonium Sulfate*”). As unidades de remoção de sulfato (URS) são utilizadas para evitar incrustações, mas também podem reduzir significativamente o potencial de acidulação biogênica. Para mitigar os problemas ocasionados pela produção de H₂S também pode ser utilizada a injeção de sequestrante de H₂S pelo sistema de injeção de gás para elevação do petróleo (“*gas-lift*”) ou utilização de equipamentos de superfície para remoção do H₂S produzido.

JONES *et al.* [76] consideram que existem três opções disponíveis para controlar ou mitigar a acidulação biogênica de reservatórios: prevenção, remediação no reservatório e uso de sequestrantes.

A prevenção refere-se a manter o reservatório sem produzir H₂S. Isto pode ser atingido por uma combinação de geologia de reservatório, envolvendo a capacidade de minérios como a siderita (FeCO₃) para naturalmente sequestrar o H₂S “in situ”, e/ou selecionar cuidadosamente uma estratégia química de controle efetiva desde o primeiro dia de produção, usualmente um biocida e/ou injeção de nitrato de cálcio. A remediação no reservatório envolve a otimização de programa de tratamento com biocida ou nitrato para progressivamente diminuir os teores de H₂S produzidos por um reservatório que já produz H₂S. O uso de sequestrante envolve a remoção do H₂S produzido com a utilização de leitos para adsorção, usualmente óxidos metálicos, ou sequestrantes de H₂S como os produtos químicos a base de triazina [76].

Os biocidas podem ser aplicados tanto nos poços produtores quanto nos injetores, sendo que a escolha do ponto de aplicação depende do modelo de geração de H₂S assumido para o campo. Nos poços injetores, os biocidas comumente utilizados são o THPS, o glutaraldeído e derivados da antraquinona. O tratamento dos poços produtores é normalmente feito com THPS [77].

O regime de tratamento típico com biocida para sistemas de injeção de água do mar envolve uma dosagem periódica em batelada de um produto comercial de largo espectro, tipicamente com frequência semanal, sendo que as concentrações e os

tempos de contato variam de plataforma para plataforma. A eficácia do tratamento de biocida pode ser monitorada tanto pelo número de microrganismos detectado no sistema tanto quanto pela taxa de corrosão em cupons. Entretanto, o tratamento com biocida não é necessariamente adequado para prevenir PRS sésseis que se estruturam em biofilmes e ainda podem criar depósitos de sulfeto protetivos através dos quais é difícil a penetração do biocida, o que torna o tratamento de pouca eficácia [61].

Devido à baixa permeabilidade nos biofilmes, os microrganismos sésseis podem estar expostos a concentrações bastante reduzidas de biocida, potencialmente doses sub letais. Entretanto, existe uma porção mais externa do biofilme que estará exposta a doses letais de biocida, que segundo o estudo feito por CAMPBELL *et al.* [78], é onde se concentram 99,9% dos microrganismos viáveis.

Segundo KJELLERUP *et al.* [79] os biocidas comuns em uso para mitigar acidulação biogênica e controlar a corrosão causada por microrganismos são caros e não efetivos dentro do reservatório. São ineficientes contra os biofilmes, necessitando de 1500 vezes mais biocida para matar um biofilme.

Experiências de campo e estudos de laboratório demonstraram que o THPS tem potencial para controlar a acidulação biogênica em reservatórios fraturados e convencionais com dosagens em pulso. Entretanto, para reservatórios de baixa permeabilidade, dominados pelas condições de fluxo na matriz, pode não ser totalmente efetivo. O procedimento alternativo para tratar reservatórios de baixa permeabilidade é dosar THPS continuamente em baixas concentrações [76].

A injeção de pulsos de biocida, geralmente THPS, é pouco eficiente, pois, em biofilmes maduros, o produto tem dificuldade para atingir os microrganismos situados nas camadas mais internas. Mesmo assim, em campos de terra, observou-se diminuição da produção de H₂S nas semanas posteriores ao squeeze (pequenos tempos de trânsito da água injetada) [80].

CAMPBELL *et al.* [78] sugerem que os biocidas podem danificar em vez de matar as células em um biofilme constituído de múltiplas espécies de organismos redutores de sulfato.

YIN E COLLIN [81] testaram em biorreator com meio poroso dois produtos biocidas, um à base de glutaraldeído e outro à base de THPS, e demonstraram que uma estratégia efetiva de tratamento com biocida pode prevenir ou reduzir o crescimento de

biofilmes e, portanto, manter permeabilidades mais altas no meio poroso garantindo a alta injetividade e produtividade dos poços durante sua vida produtiva [81].

Um estudo independente extensivo foi conduzido para investigar o modo de ação do THPS. Os resultados confirmaram que o THPS tem múltiplos modos de ação contra *Desulfovibrio* sp., espécie de microrganismo PRS típica de campos de petróleo, que reduzem as chances de proliferação de células resistentes. Os principais modos de ação e impacto na morfologia celular e atividade metabólica podem ser resumidos como dano extensivo da membrana celular, perda extensiva de material proteico, inibição da atividade da enzima lactato desidrogenase, inibição da respiração celular e inibição da redução de sulfato [82].

Apesar de serem necessários mais estudos para avaliar plenamente sua efetividade, a aplicação contínua de THPS tem potencial para ser uma alternativa ao nitrato para controlar a acidulação biogênica de campos maduros, podendo ultrapassar o efeito de escudo do biofilme [76].

A tecnologia do THPS de terceira geração, introduzida em 2007, que consiste em uma mistura de THPS e polímero aniônico, é baseada na capacidade do polímero de facilitar a passagem do THPS através das barreiras protetivas das células microbianas e biofilme [82]. JONES *et al.* [76] nos seus estudos de biorreator concluíram que a adição contínua de 20 mg/L de THPS de terceira geração são suficientes para eliminar totalmente a acidulação biogênica dentro do biorreator.

2.3.1. Mitigação da acidulação biogênica com nitrato

Uma estratégia de controle da acidulação biogênica que vem sendo cada vez mais explorada no controle da atividade de PRS e, conseqüentemente, na redução da produção de H₂S, tem sido a aplicação de nitrato. Esse tratamento, em comparação aos métodos normalmente empregados, é mais econômico e de menor impacto ao ambiente [83].

Tratamentos com nitrato de cálcio ou nitrato de sódio têm vantagens quando comparados com biocidas para controle de atividade de procariotas redutores de sulfato.

Soluções de nitrato são mais seguras de manipular, não tóxicas ao trabalhador e ao meio ambiente e potencialmente efetivas em remover sulfeto bem como em prevenir sua formação [84].

A aplicação de nitrato para controle de PRS tem se tornado prática comum em grandes empresas petrolíferas, principalmente nas atividades de recuperação de petróleo em reservatórios maduros. A aplicação de nitrato assegura a atividade de bactérias redutoras de nitrato (BRN), uma vez que a redução do nitrato permite aos microrganismos um ganho energético consideravelmente maior do que a redução de sulfato pelos PRS. A presença de nitrato no sistema estimula o crescimento de BRN, que em maior concentração competem mais intensamente por fontes de carbono e outros nutrientes, dificultando o crescimento dos PRS. Esta técnica também favorece a atividade de espécies de bactérias redutoras de nitrato capazes de oxidar sulfetos (BRN-OS), resultando na remoção do sulfeto já formado do ambiente e em aumento do potencial redox, inibindo ainda mais o crescimento dos PRS. Cabe destacar a existência de espécies de PRS capazes de também utilizar o nitrato como aceptor final de elétrons, tendo como consequência a não formação do sulfeto biogênico [83].

No tratamento com nitrato não há introdução artificial de nenhum organismo biológico e, portanto, o sucesso do tratamento é dependente da estimulação de procariotas redutores de nitrato introduzidos com água do mar injetada ou endógenos da formação. Entretanto é possível que diferentes espécies dominem em diferentes sistemas [13].

Os tratamentos com nitrato têm sido mais efetivos para controle dos PRS nos reservatórios onde há entendimento claro de quais poços produtores são suportados por quais poços injetores específicos. Onde há boa comunicação entre os injetores de água e produtores de óleo, e o tempo de residência médio da água injetada no reservatório é baixo, a dosagem de nitrato pode ser otimizada e a produção de H₂S monitorada, dando uma ideia clara da efetividade do tratamento com nitrato por um período longo de tempo [84].

Em campos de petróleo onde as condições permitem que os microrganismos cresçam ao longo de todo o reservatório, as populações de bactérias redutoras de nitrato irão se desenvolver nas proximidades do poço injetor, fonte do nitrato. Nesta zona a atividade dos PRS será muito baixa, mas o consumo completo do nitrato nesta zona permite que os PRS migrem mais para dentro no reservatório e estabeleçam atividade de redução de sulfato mais profundamente na formação, se as outras

condições ambientais permitirem. Este modelo assume que há quantidade suficiente de componentes orgânicos para o consumo total do nitrato [85]. Onde existe esta situação, estratégias especiais de injeção podem ser necessárias para fazer o nitrato passar da zona próxima ao poço injetor e chegar a zonas mais profundas onde a geração de sulfeto persiste, com a completa supressão do sulfeto no poço produtor. Uma estratégia possível é a injeção de pulsos de alta concentração de nitrato no poço injetor correspondente [86]. Quando as temperaturas dos reservatórios são mais baixas e fontes de carbono estão disponíveis o H₂S pode ser gerado em ambos os lugares, ao redor do poço injetor e próximo à frente de água injetada. Devido à grande desproporcionalidade entre o nitrato e o sulfato injetados, no caso de injeção de água do mar, a concentração de nitrato deve ser depletada nas frentes de avanço da água injetada, onde o sulfato e o carbono ainda estão amplamente presentes. A razão estequiométrica necessária entre nitrato e carbono para prevenir a acidulação biogênica pode não mais ser atingida nessas áreas permitindo então a proliferação dos PRS. ZHU *et al.* [39] também sugerem que é possível que ocorra aumento da acidulação biogênica com a injeção de nitrato, pela geração de substratos para os PRS, em condição de baixas temperaturas. Carbono consumível pode ser liberado através de biodegradação do óleo mediada por BRN, fazendo os PRS prosperar no reservatório [39].

Por outro lado, em reservatórios onde as condições são hostis ao crescimento microbiano, a acidulação biogênica e seu tratamento estão confinados à zona ao redor dos poços injetores, onde a introdução prolongada de água modificou as condições localmente na formação, neste caso estabelecendo uma comunidade redutora de nitrato em uma zona ao redor do poço injetor que irá suprimir a geração de sulfeto na única zona em que atividade microbiana pode ocorrer. O sulfato injetado irá passar através desta zona e continuar até os poços produtores através do restante da formação onde condições impedem a atividade dos PRS [85]. Em reservatórios onde a temperatura é relativamente alta (maior que 70°C) a atividade dos PRS pode ter lugar principalmente ao redor do poço injetor onde as comunidades de PRS poderiam ser efetivamente inibidas pelas populações de BRN induzidas pelo nitrato [39].

O mecanismo exato pelo qual o nitrato controla a geração de sulfeto ainda não é inteiramente conhecido, mas provavelmente uma combinação de [15]:

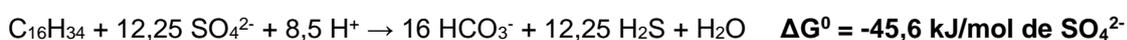
1) Aumento do potencial redox da água do mar: o nitrato em concentração alta o suficiente, inibe os microrganismos anaeróbios obrigatórios incluindo os PRS. Típicas faixas são: meio com O₂: +400 mV; nitrato: +100 mV; anaeróbio: -400 mV. PRS não

sobrevivem em água do mar oxigenada, e nitrato tem efeito similar [35]. Potencial de oxirredução abaixo de -150 mV, tipicamente encontrado nos reservatórios, consiste em ambiente confortável para os PRS [52].

O potencial de oxirredução ou potencial redox, Eh, é uma medida da disponibilidade de elétrons, sendo o potencial de redução-oxidação do ambiente. Muitos microrganismos, incluindo PRS, crescem somente em ambiente altamente redutor, enquanto outros microrganismos crescem somente em meio altamente oxidante. Bactérias redutoras de nitrato são conhecidas por crescer em uma faixa intermediária e qualquer redução no Eh pode afetar seu potencial de crescimento [38].

Geralmente os PRS podem crescer em meio de cultura na faixa de potenciais redox de -100 a -500 mV [87].

2) Exclusão competitiva dos PRS pelo estímulo do crescimento de bactérias que utilizam nitrato: As bactérias que utilizam nitrato crescem mais rápido que os PRS e podem então privá-los de fontes de nutrientes [15]. PRS e BRN usam os mesmos substratos como fontes de carbono e energia nas suas reações metabólicas, mas a reação de redução de nitrato produz mais energia que a redução de sulfato [75] e, além disso, ainda tem energia de ativação mais baixa [84]. BRN competem com PRS por substratos inibindo a atividade dos PRS, resultando em menor produção de H₂S. Este mecanismo é dominante quando a disponibilidade de substrato é limitada. Nos reservatórios de óleo a água de formação normalmente é rica em compostos orgânicos e, portanto, a competição não para totalmente atividade dos PRS [75]. A utilização de nitrato é mais favorável energeticamente que a utilização de sulfato, como pode ser visto abaixo no consumo de hexadecano [88]:



3) Toxicidade do nitrito: nitrito pode ser produzido como intermediário quando nitrato é reduzido, antes da conversão a amônia ou nitrogênio. Nitrito é extremamente tóxico para a maioria dos microrganismos e, além disso, pequenas quantidades inibem diretamente o funcionamento da enzima (bi) sulfito redutase, uma enzima chave envolvida na redução de sulfato [15].

4) Alteração do metabolismo de PRS: alguns gêneros de microrganismos redutores de sulfato na presença de nitrato são capazes de mudar seu metabolismo de redução de sulfato para redução de nitrato. A redução de nitrato é energeticamente mais lucrativa para o microrganismo que a redução de sulfato [15].

5) Oxidação de sulfeto pelas BRN-OS: bactérias redutoras de nitrato oxidantes de sulfeto (BRN-OS) são capazes de oxidar sulfeto. Na presença de sulfeto e nitrato será estimulado o crescimento desses microrganismos que serão capazes de reduzir grandemente os níveis de sulfeto do reservatório [15].

Bactérias redutoras de nitrato podem ser categorizadas pelo uso de doadores de elétrons orgânicos ou inorgânicos (BRN heterotróficas ou BRN-OS) e se a redução de nitrato procede via desnitrificação ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NO} \rightarrow \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{N}_2$) ou redução dissimilatória de nitrato a amônia ($\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^- \rightarrow \text{NH}_3$), sendo as 4 combinações possíveis [89].

Um problema prático do tratamento com nitrato é a manipulação de grandes volumes de solução de nitrato requeridos para a dosagem contínua [13].

O uso do nitrato está condicionado ao custo e, principalmente, ao seu modo de aplicação, além da fase em que os micro-organismos se encontram no sistema, se planctônica ou sésil. As células microbianas sésseis encontram-se imersas em uma matriz exopolimérica que pode dificultar a difusão do nitrato [35].

Deve-se ainda considerar que o nitrato e seus intermediários, em especial o nitrito, são agentes que podem propiciar a corrosão de metais existentes nos sistemas. Ressalta-se que o efeito do tratamento com nitrato ainda não foi devidamente estabelecido. Ademais, a atividade microbiana específica e as características do sistema a ser tratado devem ser estudadas caso a caso [90].

A expectativa de uma mitigação rápida com tratamento com nitrato tem geralmente sido desapontada, sendo os efeitos do nitrato um tanto mais demorados e incrementais do que o esperado. Com o objetivo de estabelecer se o tratamento com nitrato é adequado para uma aplicação de campo ou não, é importante fazer um teste preliminar à aplicação em todo o campo. Idealmente isto pode ser feito por meio de um teste inicial de laboratório seguido de um teste de campo, como é normal para outros produtos químicos como inibidores de corrosão e incrustação. Infelizmente os tratamentos com nitrato raramente têm sido implementados com tais experimentos científicos e controlados [91].

GRIGORYAN *et al.* [92] descrevem um caso de tratamento de remediação de campo inteiro em Alberta no qual o nitrato foi adicionado em concentração de 120 mg/L. Três pontos do sistema de injeção e doze poços produtores foram monitorados a cada duas ou três semanas. Foram determinadas as concentrações de sulfeto, sulfato, nitrato, nitrito e amônia nas águas injetada e produzida, bem como as atividades de bactérias redutoras de nitrato. A injeção de nitrato no campo gerou uma redução de 70% do sulfeto aquoso nas primeiras cinco semanas. Trata-se de reservatório raso com reinjeção de água. Foram monitoradas as concentrações de sulfeto, sulfato, nitrato, nitrito e amônia. Bem como as populações de bactérias heterotróficas redutoras de nitrato e bactérias redutoras de nitrato oxidantes de sulfeto de amostras de 12 poços produtores e 3 poços injetores. Água adicional à água produzida para complementar o volume necessário para injeção é captada da planta municipal de tratamento de efluentes.

GRIGORYAN *et al.* [92] citam Kuijvenhoven *et al.*, Vik *et al.*, Vance e Brink, e Voordouw *et al.* mencionando que pelos seus trabalhos o nitrato efetivamente reduz a acidulação biogênica quando injetado em reservatórios profundos e quentes com temperaturas de 60 a 80°C. DUNSMORE *et al.* [57] obtiveram redução de nitrato mesmo em pressões de 6000 psi.

Em alguns experimentos de laboratório de longo prazo a interrupção da injeção de nitrato resultou em uma proliferação rápida de PRS e subsequente geração de altas quantidades de H₂S. Este mecanismo só foi identificado em laboratório. Na aplicação de nitrato em campos já acidulados, a interrupção do tratamento não gerou essa atividade aumentada [35].

MAXWELL e SPARK [47] nos seus experimentos em biorreator obtiveram aumento significativo da concentração de sulfeto após interromper a injeção de nitrato.

No campo aqui estudado, a mitigação do problema por meio da injeção de nitrato juntamente com a água do mar foi iniciada em 2009, com exceção a um poço produtor (P45) cujo injetor correspondente só iniciou a injeção de nitrato em 2011.

2.3.2. Dosagem de nitrato

A concentração de nitrato necessária para mitigar a produção de H_2S em determinado ambiente, deve considerar a quantidade de nitrato necessária para a oxidação das fontes de carbono disponíveis completamente a CO_2 . Como uma grande quantidade de fontes de carbono está disponível em um reservatório de petróleo e aquífero, a disponibilidade de carbono orgânico total é frequentemente simplificada para o equivalente em acetato [13]. JONES *et al.* [76] consideram que o tratamento com nitrato pode ser complexo, com dose efetiva de nitrato sendo altamente variável e dependente das concentrações dos ácidos orgânicos voláteis.

De acordo com STOTT [84], em muitos sistemas de águas em campos de petróleo, devido às baixas concentrações de carbono orgânico, apenas uma fração do sulfato é realmente reduzida (dezenas de mg/L) e, portanto, apenas poucas dezenas de nitrato podem ter efeito significativo na atividade dos PRS.

HUBERT *et al.* [93] em seus estudos com colunas empacotadas com areia concluíram que a dose de nitrato necessária para eliminar a acidulação biogênica é estritamente proporcional à concentração de carbono orgânico dissolvido.

Segundo SUNDE e TORSVIK [62], a acidulação biogênica pode frequentemente ser remediada ou prevenida adicionando nitrato na água injetada (tipicamente com concentração de 100 mg/L), apesar de que doses maiores possam ser necessárias em reservatórios com reinjeção de água produzida.

Estudos de laboratório demonstraram que um consórcio microbiano de água produzida foi capaz de redução de nitrato e oxidação de sulfeto a $60^\circ C$ quando aplicado nitrato a uma razão molar de 1,9 a 2 em relação ao H_2S . A taxa máxima de oxidação de sulfeto medida foi de 27 mg/L por hora em reatores de biofilme a $60^\circ C$ e de até 102 mg/L por hora em dosagem em batelada [94].

Algumas operadoras relatam sucesso total ou parcial, enquanto outras reportam que não houve efeito significativo da injeção de nitrato para remediar campos já acidulados. Em casos em que o nitrato foi dosado desde o início da injeção, acidulação biogênica não foi detectada [47].

A operadora do campo de Alberta no Canadá simulado por COOMBE *et al.* [24] injeta água com 149 mg/L de nitrato para uma concentração de 70,7 mg/L de sulfato na injetada.

Injeção de 150 mg/L de nitrato diminuiu a acidulação biogênica na região próxima ao poço injetor de 3 a 4 vezes na concentração de sulfeto na água de um poço produtor conectado [68].

CALLBECK *et al.* [32] utilizaram um biorreator com vários pontos de amostragem ao longo do comprimento com o objetivo de representar o efeito do nitrato no controle da acidulação biogênica do campo de Enemark no Canadá que tem temperatura de 30°C e injeção de água com baixo sulfato (aproximadamente 100 mg/L) que é convertido totalmente em sulfeto. O biorreator foi operado com injeção contínua de meio de cultivo contendo 192 mg/L de sulfato, 248 mg/L de nitrato, 177 mg/L de acetato, 219 mg/L propionato e 261 mg/L butirato. O experimento resultou em redução total do nitrato já nos primeiros pontos de amostragem e redução de sulfato um pouco mais adiante, mas mesmo assim ocorrendo ainda na primeira metade do biorreator, com concentração de sulfato residual de 36 mg/L. O tratamento com 124 mg/L de nitrato no campo de Enemark diminuiu o sulfeto nas águas produzidas em 70% depois de 5 semanas. Entretanto, subseqüentemente as concentrações de sulfeto retornaram aos níveis anteriores à injeção de nitrato. Uma explicação dada para isso foi que antes da injeção de nitrato os PRS estavam na região próxima ao injetor pela limitação de sulfato e que com a injeção de nitrato os PRS passaram a reduzir sulfato em uma região do reservatório mais longe do poço injetor.

DUNSMORE *et al.* [95] nos seus experimentos a 45°C utilizando cultura mista de PRS e BRN proveniente de água produzida de um campo do Mar do Norte com 1000 mg/l de acetato e 100 mg/l de propionato obtiveram diminuição da redução de sulfato, redução de nitrato, produção de nitrito e modificação da população de microrganismos quando adicionaram íon nitrato a 80 e 100 mg/l.

Concentração de 31 mg/L de nitrato por 2,5-3,5 meses inibiu a produção microbiana de H₂S (15-23 mg/L) em um modelo de reservatório de óleo de coluna em três experimentos repetidos. Inibição pelo nitrito produzido pelos PRS pareceu ser o principal mecanismo, embora a oxidação de H₂S pelas BRN-OS provavelmente teve seu papel durante o principal declínio do nível de H₂S. Ocorreram mudanças na população em direção a uma população mais dominada pelas BRN. Foi utilizado um consórcio de PRS de água produzida do campo de Statfjord no Mar do Norte com petróleo como fonte

de carbono. Quando o nitrato foi excluído a produção de H₂S recomeçou após aproximadamente 2,5 meses e atingiu os níveis anteriores em aproximadamente 5 meses. Este estudo contribuiu para a implementação do tratamento com a adição de nitrato na água injetada nos campos de petróleo de Gullfaks e Veslefrikk no Mar do Norte [96].

HUBERT *et al.* [97] obtiveram sucessos parciais com a adição de doses decrescentes de nitrato nos seus estudos em biorreator com 1113 mg/L de lactato, com pouca ou nenhuma atividade de BRN-OS em todas as doses de nitrato testadas.

Dan e Halfdan são campos do Mar do Norte (Dinamarca). Concentração de 65 mg/L de nitrato foi adicionada na água injetada em Halfdan desde 2001. Dan não recebeu nitrato. A produção em Halfdan começou em 1999 e Dan 1972. Óleo e gás são produzidos de um carbonato de baixa permeabilidade. Ambos os reservatórios apresentam temperatura de aproximadamente 80°C. A baixíssima concentração de nitrato na água produzida de Halfdan (<0,5 mg/L) comparada à quantidade injetada (65 mg/L) indicou que o nitrato foi consumido por BRN próximo ao poço injetor e/ou durante a passagem da água. Dan e Halfdan são similares quanto à composição química da água produzida. Ambos têm alta salinidade, 33747 mg/L de cloreto em Dan e 38652 mg/L em Halfdan, alto teor de sulfato, sendo 1174 mg/L em Dan e 1175 em Halfdan e concentrações de moderadas a altas de ácidos orgânicos voláteis, 331 em Dan e 400 em Halfdan. As principais diferenças são a ausência de sulfeto em Halfdan (5 mg/L na água de Dan e 0,1 mg/L na água de Halfdan) e maior concentração de amônio em Halfdan, com 51 mg/L contra 33 mg/L de Dan, sugerindo que ao menos parte do nitrato foi convertido a amônio [17].

Jenneman *et al.*, McInerney *et al.* e, Hitzman e Sperl citados por MYHR [98] utilizaram também concentrações mais altas de nitrato (3658, 620-2480 e 1550 mg/L, respectivamente) para prevenir a produção de H₂S em modelos de reservatório de laboratório. KUMARASWAMY *et al.* [99] controlaram acidulação biogênica em laboratório com 744 e 992 mg/L de nitrato.

Entretanto essas concentrações são muito altas para aplicação em plataformas, tanto economicamente como do ponto de vista da logística.

Os campos Gullfaks B e C com injeção de água com de 30 a 40 mg/L de nitrato mostraram decréscimo na produção de H₂S quando a água de injeção tratada chega aos poços produtores [100].

DINNING *et al.* [27] citam Oliphant em que foi utilizada em uma avaliação para a água produzida do campo de Draugen uma concentração de 4,13 mg/L de nitrato na água injetada por mg/L de carbono orgânico dissolvido na água produzida necessária para a total mitigação da acidulação biogênica.

KASTER *et al.* [10] utilizando culturas termofílicas de PRS da água produzida do campo de Ekofisk no setor norueguês do Mar do Norte e nitrato em concentração de 620 mg/L não obtiveram efeito na produção de H₂S.

Segundo KUIJVENHOVEN *et al.* [35], para aplicações em campos de petróleo não há regra clara para determinar a dosagem. A razão nitrato/nutriente para tratamento de esgoto, entre 25 a 50%, deve ser relacionada com o teor de AOV da água injetada. Em Bonga foi selecionada a concentração de 50 mg/L. Valores típicos utilizados estão na faixa de 20 a 50 mg/L.

FLATVAL *et al.* [55] nas suas modelagens com 50 mg/L de nitrato concluíram que doses maiores de nitrato resultam em crescentes reduções na produção de H₂S, mas não chegam a 100% nos cenários de zona de mistura, dependendo da disponibilidade de fonte de carbono. Além disso, os resultados indicam a possibilidade de a acidulação biogênica de reservatório não ser reduzida, o que deve ser visto como um sério risco. A injeção de nitrato desde o início deve ajudar a prevenir a acidulação. Para o modelo de biofilme toda a fonte de carbono é consumida, reduzindo a disponibilidade para os PRS. Injeção de nitrato foi recomendada para o sistema de injeção de água de Barton com concentração inicial de 100 mg/L de nitrato na injetada e posterior redução para 50 mg/L após 0,25 milhões de barris de água injetados por poço.

DINNING *et al.* [27] testaram em biorreator concentrações de 50, 80 e 100 mg/L de nitrato com base em concentrações de carbono orgânico dissolvido de cerca de 20 mg/L. A dosagem de 50 mg/L causou um sutil decréscimo na produção de sulfeto. 80 mg/L foram suficiente para diminuir ainda mais a concentração de sulfeto, mas para eliminar o sulfeto do efluente do biorreator, oxidando o sulfeto já gerado, foram necessários 100 mg/L de nitrato, sugerindo atividade de BRN-OS. Deste trabalho a dosagem de 70-80 mg/L de nitrato foi selecionada para o piloto de reinjeção de água produzida do campo de Draugen.

O campo “offshore” de Bonga está localizado a 120 km a sudoeste de Warri, na Nigéria, em profundidade de água de 950 a 1200 m. O reservatório está a uma temperatura de 63°C e recebe injeção de água do mar [101]. KUIJVENHOVEN *et al.*

[38] citam que em Bonga é injetada concentração de 45 mg/L de nitrato, com base na experiência de campo, e que ainda não há método de engenharia disponível para otimizar a dosagem de nitrato.

KUIJVENHOVEN *et al.* [38] nos seus estudos em biorreator quando adicionaram excesso de nutriente a atividade dos PRS e a produção de sulfeto foi estimulada e não pôde ser efetivamente inibida nem com a aplicação de 50 mg/L de nitrato na água do mar injetada. Nessas condições extremas é necessário adicionar nitrato estequiometricamente e mais nitrato é necessário.

DUNSMORE *et al.* [95] nos seus estudos cultivaram biofilmes de microrganismos de água produzida em células de fluxo capilar de seção quadrada de vidro. Inicialmente, sem adição de nitrato as análises microscópicas revelavam a predominância de cocoides. Após a adição de 100 e 80 mg/L de nitrato a predominância de bastonetes foi observada nos dois experimentos, coincidindo com a redução de nitrato. Nenhum aumento na cobertura do biofilme foi verificado depois da adição de nitrato.

REINSEL *et al.* [72] relatou que concentração de 44 mg/L de nitrato inibiu a produção de H₂S (119-136 mg/L) em um biorreator de coluna de arenito Berea a 60°C com um consórcio de microrganismos de campos de petróleo do Mar do Norte e Alasca. Injetaram meio contendo sulfato e excesso de ácidos orgânicos a 60°C. Na ausência de nitrato a maior parte da redução de sulfato foi observada logo na entrada. Quando nitrato foi adicionado a 223 mg/L, foi convertido a nitrito que não foi reduzido, causando inibição completa da redução de sulfato.

SILVA *et al.* [102] utilizaram experimentos em coluna com um consórcio microbiano coletado da água produzida de um campo “offshore” brasileiro para investigar os efeitos da injeção de nitrato na inibição dos procariotas redutores de sulfato. A injeção contínua de até 25 mg/L de nitrato por até 120 dias não inibiu a produção de H₂S pelos PRS.

Segundo SILVA *et al.* [102], aproximadamente 0,7 mM de NO₃⁻ / 1 mM de AOV é necessário para inibir efetivamente a acidulação biogênica. Esta razão estequiométrica, entretanto, pode levar a necessidade de concentrações de nitrato muito altas para escala de campo, assumindo concentrações típicas de AOV de 100 a 400 mg/L e vazões de 500 a 2000 m³/dia. Além disso, é improvável que essa correlação leve em consideração a quantidade de acetato produzida por microrganismos que degradam os hidrocarbonetos.

Em biorreatores tratados com 310 mg/L de nitrato, a atividade das BRN-OS produziu nitrito acoplado à remoção do sulfeto e acumulação de acetato, levando os autores a concluir que concentrações aumentadas de acetato na presença de sulfato nos fluidos do campo de petróleo podem predizer a eficácia do nitrato no controle da acidulação biogênica [31].

Segundo NEMATl et al. [103] o controle microbiano do nível de H₂S de um reservatório de petróleo é dependente da presença simultânea de BRN-OS (tanto endógenas ou injetadas) e nitrato. Adição de nitrato na ausência de BRN-OS não tem efeito na atividade dos PRS e na produção de sulfeto. Se em um sistema a indução das BRN-OS não pode ser atingida pela injeção de nitrato, então uma população pré-crescida de BRN-OS deve ser adicionada para atingir inibição imediata da produção de sulfeto pelos PRS e rápida remoção do sulfeto pela oxidação microbiana nitrato-dependente (BRN-OS).

Injeção de 400 mg/L de nitrato reduziu as concentrações de sulfeto dos poços do campo de Coleville em 73% [104].

O campo de Draugen no Mar do Norte é um campo termofílico (~70°C) que recebe injeção de água do mar. Estudos preliminares para reinjeção indicaram a dose de 70-80 mg/L de nitrato. Um estudo piloto mostrou que a concentração de AOV na água produzida era menor que o antecipado, e que a dosagem de nitrato poderia ser reduzida para 50 mg/L. Este tratamento foi bem-sucedido durante a fase de 3 meses do estudo piloto. A interrupção do nitrato por 6 meses permitiu o rápido restabelecimento das concentrações de sulfeto, mas retornando a adição de nitrato a acidulação biogênica foi controlada novamente. O tratamento com nitrato aumentou o número mais provável (NMP) das bactérias heterotróficas totais, PRS e BRN heterotróficas em torno de 10.000 vezes. Esse resultado ainda foi correlacionado com acumulação de nitrito e aumento das taxas de corrosão no período [105].

KJELLERUP *et al.* [79] usando culturas de bactérias aeróbicas, PRS, BRN e BRN-OS originadas de um campo em Dahrán, na Arábia Saudita, em biorreatores contínuos de produção de sulfeto não obtiveram efeito dosando 100 mg/L de nitrato.

Tratamento com biocida para inibir os PRS foi substituído pelo tratamento com nitrato em diversos campos de petróleo do Mar do Norte. No campo de Statfjord poços injetores de um reservatório, um tratado com nitrato e outro tratado com biocida tiveram seus fluxos revertidos, amostrados e analisados. A análise genética da comunidade e as culturas realizadas mostraram que após 6 meses de injeção de 15,5 mg/L de NO₃⁻ as BRN formavam as principais populações no reservatório tratado com nitrato [83].

A injeção de nitrato em baixa concentração (15,5-20,5 mg/L) substituiu o glutaraldeído como controlador de corrosão e acidulação biogênica nos campos de Veslefrikk e Gullfaks no Mar do Norte em 1999. A dosagem de nitrato no início do tratamento em Gullfaks era de 15,5 mg/L, mas dois anos depois foi elevada para 20,5 mg/L [63].

A injeção contínua de nitrato em um campo produtor de óleo pesado de Alberta no Canadá foi iniciada em maio de 2007 com concentração de 150 mg/L. Após mais de um ano foi decidido suplementar esse tratamento com pulsos de alta concentração de nitrato (450.000 mg/L), variando intervalo e volume dos pulsos, o que também trouxe efeito benéfico [24].

No campo de óleo pesado de Enemark em Alberta no Canadá com até 17 mg/L de sulfeto na água produzida [68] inicialmente foram dosados 150 mg/L de nitrato, o que reduziu a produção de H₂S em 70% por cinco semanas, mas a produção de H₂S retornou de 7 a 20 semanas [84].

Em um campo no Mar do Norte planejando injeção de água produzida com o uma concentração relativamente alta de AOV de 697 mg/L de acetato e 82 mg/L de propionato. A geração teórica de sulfeto foi calculada para ser de até 461 mg/L de H₂S com oxidação completa, requerendo uma dose contínua de nitrato de 1345 mg/L. Ensaios de laboratório mostraram geração de apenas 20-31 mg/L de H₂S e que apenas 50 mg/L de nitrato eram suficientes para prevenir qualquer geração de H₂S durante o período do teste de 35 dias. Podem existir diversas explicações para esta discrepância, incluindo limitações de outros nutrientes que não carbono orgânico e subprodutos tóxicos no biorreator em batelada [13].

Larsen citado por HUBERT *et al.* [93] menciona que a injeção de 150 a 250 mg/L de nitrato por três meses no campo de Skjold teve sucesso parcial em remover sulfeto de áreas fraturadas (80%) e menor sucesso em áreas de permeabilidade reduzida.

Controle da acidulação biogênica de um par de poços produtor-injetor com um tempo de “*breakthrough*” baixo (3 semanas) por tratamento com nitrato em pulsos foi demonstrado por VOORDOUW *et al.* [106].

Ajustar a razão sulfeto/nitrato em um nível baixo e manter tempo de residência suficientemente longo seria a estratégia apropriada para a remoção do H₂S no reservatório. Igualmente importante é a injeção de nitrato nos estágios iniciais de

acidulação biogênica, caso contrário o efeito inibitório do sulfeto poderia dificultar a atividade dos PRS e a efetividade do tratamento com nitrato [107].

No caso de Veslefrikk houve um padrão de crescimento de taxas de corrosão e números de PRS de 1994-1997, quando o nitrato foi introduzido em concentração de 30 mg/L, que foram suficientes para parar a produção de sulfeto em estudos de laboratório. A aplicação do nitrato resultou em decréscimo nos números de PRS e taxas de corrosão de até um terço [84].

2.4. Adsorção de H₂S na rocha

Em muitos reservatórios, o principal mecanismo de retardo da chegada do sulfeto aos poços produtores é devido à reação do sulfeto com minerais ferrosos da rocha, especificamente carbonato de ferro e óxido de ferro. Portanto, o início da acidificação ocorre tão somente quando a capacidade de sequestro da rocha esteja exaurida, o que resulta em elevação súbita e acelerada da produção de H₂S [108].

Os minerais de ferro sequestrantes como siderita (FeCO₃), hematita (Fe₂O₃) e magnetita (Fe₃O₄), ao entrar em contato com o H₂S formam pirrotita (FeS) e pirita (FeS₂) [108], postergando a chegada de H₂S aos poços produtores [55]. Logo, a produção de H₂S pode ocorrer muito depois da primeira chegada de água de injeção aos poços produtores. Em suma, reservatórios que têm capacidade mínima de reter sulfeto irão acidular em seguida à chegada da água do mar. Aqueles que têm uma capacidade maior de reter sulfeto mostrarão um atraso em relação à chegada da água do mar proporcional à capacidade de reter sulfeto.

É possível também que a acidulação nunca ocorra durante a vida produtiva do campo [108]. De acordo com FLATVAL *et al.*, uma vez ocorrida a chegada de água de injeção aos poços produtores (“*breakthrough*”), a adsorção perde significância [55].

A modelagem da retenção de sulfeto no reservatório é um dos aspectos mais importantes dos modelos de previsão de acidulação biogênica [47]. Para uma dada taxa de produção de H₂S, a capacidade de adsorção de H₂S do reservatório determina o tempo decorrido antes da acidulação [45].

Uma ampla faixa de valores de adsorção de H₂S foi determinada em testes de laboratório, variando de desprezível, para amostras de rocha carbonática, até mais de

1000 mg H₂S / kg de rocha, para arenitos com siderita [43]. Por exemplo, McELHINEY e DAVIS [46] obtiveram valores de capacidade de adsorção de sulfeto de hidrogênio de 20 a 300 mg de sulfeto de hidrogênio por kg de rocha, dependendo da mineralogia da rocha (arenitos e carbonáticas), composição química e pH da água salgada, vazão e temperatura. Já SUNDE et al. [45] reportaram valores de capacidade de adsorção de H₂S de 5 a 19600 mg/kg para amostras de arenitos moídos. Porém, ZULUAGA et al. [53] utilizaram valores de 0 e 1 mg de H₂S por kg de rocha nas suas simulações.

2.5. Dissociação e partição do H₂S

Em sistemas multifásicos o equilíbrio entre as fases é descrito pelos coeficientes de partição. A partição do H₂S em um separador trifásico é função da temperatura e pressão do separador, composição do óleo e do gás, vazões dos fluidos e composição química da água [109].

O coeficiente de partição do H₂S é função da temperatura e depende apenas fracamente da pressão [66]. A presença de gases como CO₂, presença de sais, natureza da fase óleo e fração de hidrocarbonetos pesados também são determinantes da partição [110]. Cálculos mostraram que a solubilidade relativa do H₂S no óleo vivo e na água dentro do reservatório é função da densidade molar do óleo, sendo óleos mais leves capazes de dissolver mais H₂S em relação à água [109].

A dissociação do H₂S é extremamente importante na determinação das taxas de produção de H₂S baseadas em medidas de concentração no gás quando o pH da água é acima de cerca de 6 visto que a massa de S²⁻ e HS⁻ que não particionam pode ser bem grande [109].

O efeito do pH é especialmente importante para sistemas com fração de água elevada, principalmente quando o pH é neutro ou básico. Nessas condições a quantidade de H₂S que dissocia em íons HS⁻ e S²⁻, e que permanecem dissolvidos na fase aquosa e não particionam com o óleo e o gás, torna-se significativa [109].

Outro efeito de importância na partição de H₂S é a relargagem salina (“*salting out*”) que ocorre quando o conteúdo de sais iônicos na água tende a expulsar os gases dissolvidos. A relargagem salina reduz a quantidade de H₂S molecular na água, enquanto a ionização adiciona HS⁻ e S²⁻ à água [109].

Enquanto a medição de concentração de H₂S no gás é relativamente direta, a determinação quantitativa da vazão mássica total de H₂S realmente sendo produzida em sistemas multifásicos envolve o conhecimento das concentrações nas fases aquosa e oleosa [109].

HOFFMAN *et al.* [3] incluíram no seu trabalho a modelagem de partição de H₂S que é conveniente para o cálculo de concentrações de H₂S nas duas fases restantes quando está disponível a concentração de H₂S na terceira fase (água, óleo ou gás) e mais alguns dados relativamente acessíveis como as razões entre as fases, temperatura, pressão, pH da fase aquosa e alguns outros.

2.6. Simulação numérica de fluxo reservatórios de petróleo

Os simuladores numéricos são importantes ferramentas para a indústria de petróleo, pois permitem que sejam feitas previsões do desempenho de um reservatório e definir meios para aumentar a produção e recuperação final da forma mais econômica possível. Este procedimento para resolução de problemas de engenharia de reservatórios combina física, matemática, engenharia e programação de computadores para prever o desempenho de um campo ou poço [111].

Há diferentes tipos de simuladores, que podem ser classificados pelo tratamento matemático adotado, pelo número de dimensões consideradas e pelo número de fases admitidas. A classificação pelo tratamento matemático separa os simuladores em três tipos: modelo tipo Beta ou volumétrico, composicional e térmico. No Modelo tipo Beta ou volumétrico, conhecido como “*black-oil*”, cada uma das fases (água, óleo e/ou gás) presentes no reservatório é considerada como se tivesse um único componente. Esse tipo de modelo é o mais utilizado em reservatórios convencionais. O Modelo composicional, além de considerar pressão e temperatura, também considera as composições das diversas fases que podem estar presentes no reservatório. O Modelo térmico só é utilizado quando os efeitos de variações da temperatura no interior do reservatório devem ser considerados. O tipo de fluido determina qual o modelo a ser adotado [112].

O estudo do fluxo de fluidos em meios porosos na engenharia de reservatórios é feito utilizando a equação da difusividade hidráulica (equação 1), que é obtida a partir da associação de três equações básicas: a equação da continuidade, que é uma equação de conservação, a lei de Darcy, que é uma equação de transporte de massa, e uma equação de estado [113]. A equação da difusividade hidráulica faz relação entre o comportamento da pressão no interior do reservatório com o tempo, sendo que a pressão (p) varia em função: da porosidade da rocha (ϕ), da viscosidade do fluido (μ), da compressibilidade total do sistema (c_t) e da permeabilidade (k) [114].

$$\frac{\partial^2 p}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 p}{\partial z^2} = \frac{\phi \mu c_t}{k} \frac{\partial p}{\partial t} \quad (1)$$

Diferentes fatores influenciam o comportamento do reservatório, tais como: permeabilidade, porosidade, espessura, saturações, permeabilidades relativas, etc. [113]. As condições de contorno principais são dadas pela localização dos poços, vazões de produção e injeção, geometria dos poços, existência ou não de aquífero ativo e as condições iniciais incluem a geometria do reservatório, pressões e saturações iniciais, contatos originais de fluidos e propriedades iniciais de rochas e fluidos [115].

Nos simuladores de reservatórios, o fluxo de fluidos através de um meio poroso é descrito por equações diferenciais parciais não lineares (EDP). As EDPs poderiam ser resolvidas analiticamente, e neste caso, forneceriam dados de pressão, saturação de fluidos no reservatório e vazões dos poços como funções contínuas no espaço e tempo. Porém, o grande número de EDPs não lineares inviabiliza o uso de técnicas analíticas e devem ser utilizados métodos numéricos. Os métodos numéricos fornecem valores de pressão e saturação de fluidos apenas em pontos discretos do reservatório e em tempos discretos. A discretização é utilizada para converter EDPs em equações algébricas e o método mais comum na indústria de petróleo é o de diferenças finitas. O processo de discretização resulta em um sistema de equações algébricas não lineares, que geralmente, não podem ser resolvidas diretamente, sendo, portanto, necessário linearizar as equações [116].

2.7. Simulação de acidulação biogênica de reservatórios

Para projetos de desenvolvimento de campos de águas profundas em particular, a seleção correta dos materiais é crucial para o sucesso do projeto [57], dependendo diretamente dos níveis de H_2S previstos para o campo. As previsões de produção de H_2S por acidulação biogênica de reservatórios é um grande desafio e não só demanda um entendimento da geração de H_2S nos reservatórios, mas também requer conhecimento sobre o sequestro mineral do H_2S e sobre o particionamento do H_2S entre as fases fluidas [3].

Muitos modelos simples foram desenvolvidos para prever a chegada do H_2S em reservatórios com injeção de água do mar. A comparação dos dados de campo com as previsões dos modelos de acidulação biogênica frequentemente mostrou resultados inconsistentes [66].

Atualmente são utilizados modelos composicionais 3D considerando os vários aspectos da produção de H_2S de origem microbiana: geração no reservatório pelos microrganismos, partição do H_2S entre as fases, adsorção na rocha e transporte até os poços produtores.

De acordo com EDEN *et al.* [48] uma ferramenta de predição de acidulação biogênica deve servir para estimar:

- A data esperada de início da acidulação biogênica;
- A taxa de aumento da geração de H_2S ;
- A máxima produção diária de H_2S em kg/dia;
- As concentrações máximas de H_2S nos fluidos produzidos;
- Se biocidas ou outros fatores de mitigação são realmente efetivos contra a acidulação biogênica.

Para a simulação da geração de sulfeto de hidrogênio (H_2S) por PRS em reservatórios de petróleo neste trabalho foi utilizado o simulador numérico 3D SourSimRL (versão 3.1.0-rc.6) desenvolvido pela empresa brasileira de “software” científico e simulação de engenharia ESSS em sucessivos projetos multiclientes

conduzidos pela Oil Plus Ltda para as empresas operadoras de campos de petróleo: Petrobras, Chevron, British Petroleum, Shell, ExxonMobil, Statoil e Total. O SourSimRL auxilia microbiologistas e engenheiros de petróleo a prever a concentração de H₂S produzida nos poços, baseado nas informações de nutrientes existentes tanto na água de injeção quanto na água de formação do reservatório [5].

O SourSimRL simula a geração microbiana, sequestro, adsorção e transporte do H₂S em campos sujeitos a injeção de água. Desde que a acidulação biogênica está estritamente ligada à dinâmica dos fluidos dentro do reservatório, diversos tipos de dados são necessários para fazer a modelagem no SourSimRL, tais como: modelo de reservatório “*black-oil*” com histórico de produção ajustado contendo as saídas da dinâmica do reservatório, como produção dos poços e saturação de fluidos de cada bloco em cada passo de tempo, as condições específicas do reservatório, como formato e localização de poços, propriedades químicas das águas de injeção e formação, e os coeficientes do modelo de acidulação biogênica que descrevem o comportamento de microrganismos PRS no campo em estudo [39].

Os critérios de geração de H₂S usados no simulador SourSimRL são baseados em medidas de crescimento de PRS de campo e de laboratório em diferentes condições. O modelo inclui algoritmos para representar o potencial de biogeração de H₂S em diferentes regiões do reservatório e leva em conta o consumo de diversos nutrientes incluindo carbono, fósforo e nitrogênio na geração de H₂S. O modelo considera as condições dentro do reservatório, permitindo a ocorrência de atividade de geração de H₂S por PRS em todos os lugares onde as condições ambientais são apropriadas [53].

Outros dados de entrada importantes para a simulação de acidulação biogênica são temperaturas das águas injetadas no reservatório, temperatura inicial do reservatório, dados sobre a adsorção do H₂S na rocha, salinidade e teor de sulfato das águas de formação e de injeção, coeficientes de partição do H₂S entre as fases e propriedades de transferência de calor dos fluidos e rochas envolvidos. Além desses, ainda são alimentadas ao simulador as restrições inibitórias da geração de H₂S por concentrações baixas de sulfato, fontes de nitrogênio e fósforo, por temperaturas, salinidades e pH muito altos ou baixos, e por concentração muito alta de sulfeto. Muitos desses dados podem ser alimentados em forma de tabelas, variando com a temperatura, pressão, salinidade e pH. O perfil cinético da taxa de geração utilizada apresenta crescimento exponencial, até que seja encontrada alguma restrição por algum dos tipos de inibição utilizados, quando a geração de H₂S é interrompida neste local, podendo ser retomada quando não houver mais inibição.

3. Metodologia

O SourSimRL foi utilizado na simulação do fenômeno de acidulação biogênica do campo estudado representando as fases de geração, partição, transporte e adsorção do H₂S. Os poços tiveram seus nomes codificados sem ter relação com os nomes reais dos poços do campo. Além do simulador SourSimRL, neste trabalho foram utilizados mais dois “*softwares*” comerciais em fases distintas:

- 1) Simulador numérico de fluxo em reservatório Eclipse: o simulador Eclipse do fabricante Schlumberger é o “*software*” utilizado nas previsões de produção de óleo, gás e água do campo. Como os efeitos da acidulação biogênica dependem diretamente do fluxo de fluidos no reservatório, é necessária, no simulador de acidulação biogênica, uma representação do fluxo de fluidos ocorrido no reservatório. Devido à importância do fluxo no fenômeno de acidulação biogênica, o modelo de fluxo foi modificado para obter uma melhor representatividade da produção de fluidos provenientes do reservatório (água, óleo e gás). Após o ajuste de produção de água, o modelo de fluxo foi importado para o simulador SourSimRL para a realização das simulações de acidulação biogênica. Paralelamente foram feitos estudos de tipos de água produzida no simulador de fluxo Eclipse, com o objetivo principal de estimar a quantidade de água de injeção tratada com nitrato que foi produzida pelos poços ao longo do tempo.
- 2) Cougar: o “*software*” Cougar do fabricante Beicip-Franlab é um aplicativo para fazer análises de incertezas. Nele foi feito o planejamento de experimentos (simulações no SourSimRL) e, com base nos resultados obtidos nas simulações do SourSimRL, foi feita também a análise de sensibilidade dos parâmetros do modelo de acidulação biogênica, possibilitando selecionar os parâmetros mais significativos na produção de H₂S.

O fluxo geral do trabalho realizado para avaliação do tratamento com nitrato no campo está na figura 2, que mostra as etapas de simulação no Eclipse e SourSimRL.

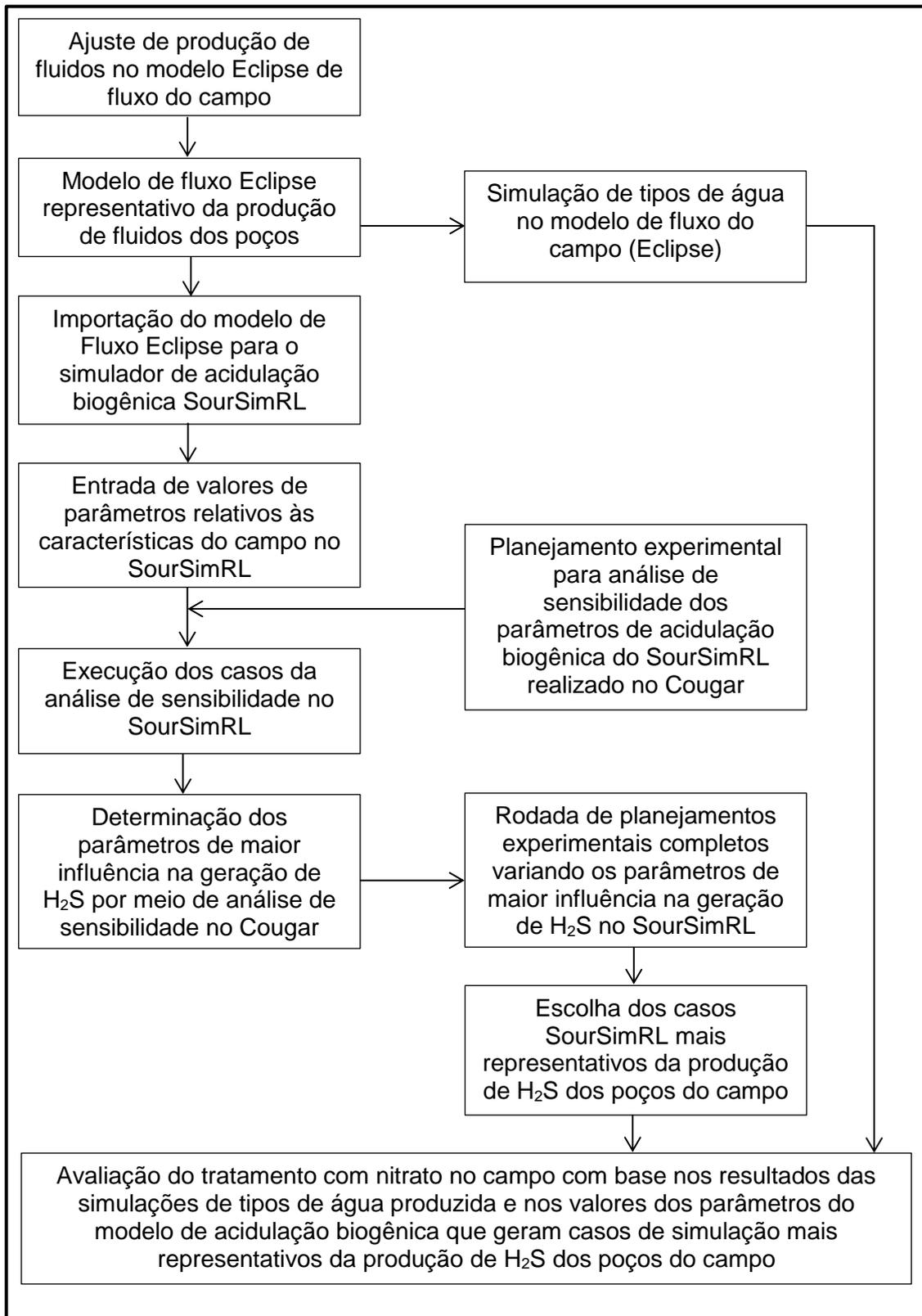


Figura 2: Fluxo geral do trabalho para avaliação do tratamento com nitrato no campo.

3.1. Ajuste dos perfis de produção de água dos poços no simulador de fluxo

Os modelos de fluxo em reservatórios são utilizados para fazer as previsões de produção de fluidos (água, óleo e gás). No reservatório estudado, para as previsões de produção rotineiras, são utilizados modelos “*black-oil*”, ou seja, que consideram 3 componentes móveis: água, óleo e gás.

Para realizar um estudo do potencial de produção de H₂S de um campo, se possível, o perfil de produção de água simulado deve ser ajustado ao histórico do campo, porque geralmente existe uma estreita relação entre a produção acumulada de água injetada e o perfil de produção de H₂S [117].

Nesta fase de ajuste de produção de água foram alteradas a permeabilidade e porosidade de alguns blocos do modelo de fluxo para melhorar a representação da produção de água dos poços. Nesta etapa são respeitadas as vazões de líquido históricas dos poços e ajustadas as produções de água de cada poço, e como consequência, as vazões de óleo também ficam mais representativas do ocorrido no campo.

Após o ajuste de produção de água o modelo de simulação de fluxo do campo foi importado para o simulador de acidulação biogênica SourSimRL, que utiliza os arquivos de saída do simulador de fluxo em reservatório contendo grid, os fluxos de fluidos, pressões, saturações e vazões das completações, como dados de entrada para o modelo de acidulação biogênica. O SourSimRL roda como um pós-processador para simular a geração, partição e o transporte de H₂S dentro do modelo de reservatório. O benefício dessa abordagem é que não é necessário reconstruir a simulação de reservatório. Além disso, os tempos de simulação são mais curtos porque o modelo não está resolvendo as equações de pressão e fluxo [53]. Essa abordagem considera que o fenômeno de acidulação biogênica não interfere no fluxo.

Antes da importação do modelo de fluxo para o SourSimRL foi necessário alterar algumas de suas seções. Os arquivos de saída do simulador de fluxo devem estar em um formato que contenha todas as informações necessárias para reproduzir os resultados de fluxo no SourSimRL. Os arquivos gerados então contêm os fluxos de fluidos, pressões e saturações de cada bloco do modelo 3D em cada passo de tempo.

Após a importação do modelo de fluxo, é necessário o estabelecimento de valores de parâmetros do modelo de acidulação biogênica SourSimRL referentes à simulação térmica do reservatório, propriedades químicas dos fluidos, características de adsorção da rocha e parâmetros relativos à geração de H₂S pelos PRS, como faixas de condições físico-químicas e cinética.

Alguns dos parâmetros têm seus valores estabelecidos com base em medições do campo, em simulações ou em dados da literatura.

3.2. Análise de sensibilidade

Devido ao grande número de parâmetros envolvidos na geração, transporte e adsorção presentes nos simuladores de acidulação biogênica, é utilizado um método de análise de sensibilidade para selecionar os parâmetros mais importantes que serão utilizados para representar o comportamento do campo de petróleo na produção de gás sulfídrico dos poços.

A fase de análise de sensibilidade compreende a seleção dos parâmetros, escolha do planejamento de experimentos que depende do número de parâmetros críticos estudados, montagem e simulação dos modelos definidos pela matriz do tipo de planejamento escolhido, cálculo das funções objetivo de cada caso simulado, análise dos efeitos de cada parâmetro na resposta e definição das variáveis que têm maior impacto na resposta [118]. A análise de sensibilidade tem como objetivo principal selecionar os parâmetros de maior impacto na resposta do modelo para reduzir o número de parâmetros variados durante o ajuste de histórico de produção de H₂S dos poços do campo. Os parâmetros com menor impacto podem ser fixados ou agrupados [118]. Após a simplificação até um número viável de parâmetros é realizado um planejamento completo para a obtenção dos conjuntos de parâmetros que melhor representam a produção de H₂S dos poços do campo.

Utilizando planejamento estatístico do tipo Plackett-Burman é possível identificar quais parâmetros apresentam maiores impactos nas variáveis de resposta estudadas. Os planejamentos fatoriais propostos por Plackett-Burman em 1946 são uma alternativa muito interessante que reduz drasticamente o número de ensaios realizados, sendo uma etapa preliminar à otimização de processo [118].

Alguns dos parâmetros envolvidos na modelagem da acidulação biogênica de reservatórios de petróleo, no melhor dos casos, podem ser estimados com base em poucas medidas realizadas em sistemas análogos. Como as propriedades ambientais dos reservatórios mudam ao longo do tempo, variáveis relacionadas com a atividade dos PRS estão sujeitas a grandes incertezas, não só porque é impossível determinar qual será a composição da população microbiana deste ambiente, mas também porque não é possível reproduzir a população microbiana em laboratório para medir diretamente a atividade metabólica [117]. SIQUEIRA *et al.* [117] também mencionam dificuldades com a incerteza do parâmetro de simulação que representa a capacidade de adsorção de H₂S na rocha reservatório com relação à amostragem, quando é possível que ocorram modificações da superfície interna nativa do sistema poroso antes dos ensaios de laboratório.

O resultado da análise de sensibilidade é a definição dos parâmetros mais impactantes na produção de H₂S que serão utilizados na fase de ajuste de produção de H₂S dos poços. Na fase de ajuste de produção de H₂S são utilizados os valores obtidos nas análises químicas de H₂S na fase gás em separador de testes dos poços medidos durante testes onde cada poço é alinhado individualmente para um separador trifásico. Nestes testes são medidos os teores de H₂S na fase gás e as vazões de água, óleo e gás. A periodicidade dessas medidas de H₂S não é constante.

3.3. Escolha dos valores dos parâmetros mais representativos

Após a definição dos parâmetros mais impactantes na produção de H₂S foi feito um planejamento fatorial completo de simulações, com número de parâmetros reduzido, resultando em número de simulações adequado ao tempo e equipamento disponíveis ao estudo. Os resultados das simulações são comparados utilizando uma função objetivo do tipo:

$$FO = \sum_{i=1}^n p_i (C_i^{sim} - C_i^{obs})^2 \quad (2)$$

A função objetivo (FO) é a soma dos quadrados dos desvios entre as concentrações de H₂S simuladas (C_i^{sim}) e as medidas (C_i^{obs}) nas n análises de cada poço.

Alguns dos valores de concentração de H₂S dos poços foram calculados considerando vazões e eficiências estimadas de produtos sequestrantes de H₂S. Portanto esses valores devem apresentar maiores incertezas que as análises químicas medidas diretamente em períodos sem injeção de sequestrante de H₂S. Para penalizar as maiores incertezas relativas desses dados, podem ser utilizados fatores peso (p_i) para diferenciar das análises de laboratório.

Selecionados os casos de menor valor da função objetivo, são pesquisados outros casos próximos a eles, por meio de sucessivos planejamentos completos de experimentos, até que os ajustes dos valores simulados aos dados experimentais sejam satisfatórios.

4. Resultados e discussão

O primeiro passo para fazer a simulação de acidulação biogênica foi melhorar a representatividade de produção de fluidos, água, óleo e gás, do modelo de simulação numérica “black-oil” do campo. O ajuste foi feito para os 7 poços acidulados do campo. Na figura 3 é vista uma imagem parcial do modelo de reservatório utilizado onde estão assinaladas em vermelho as posições desses poços.

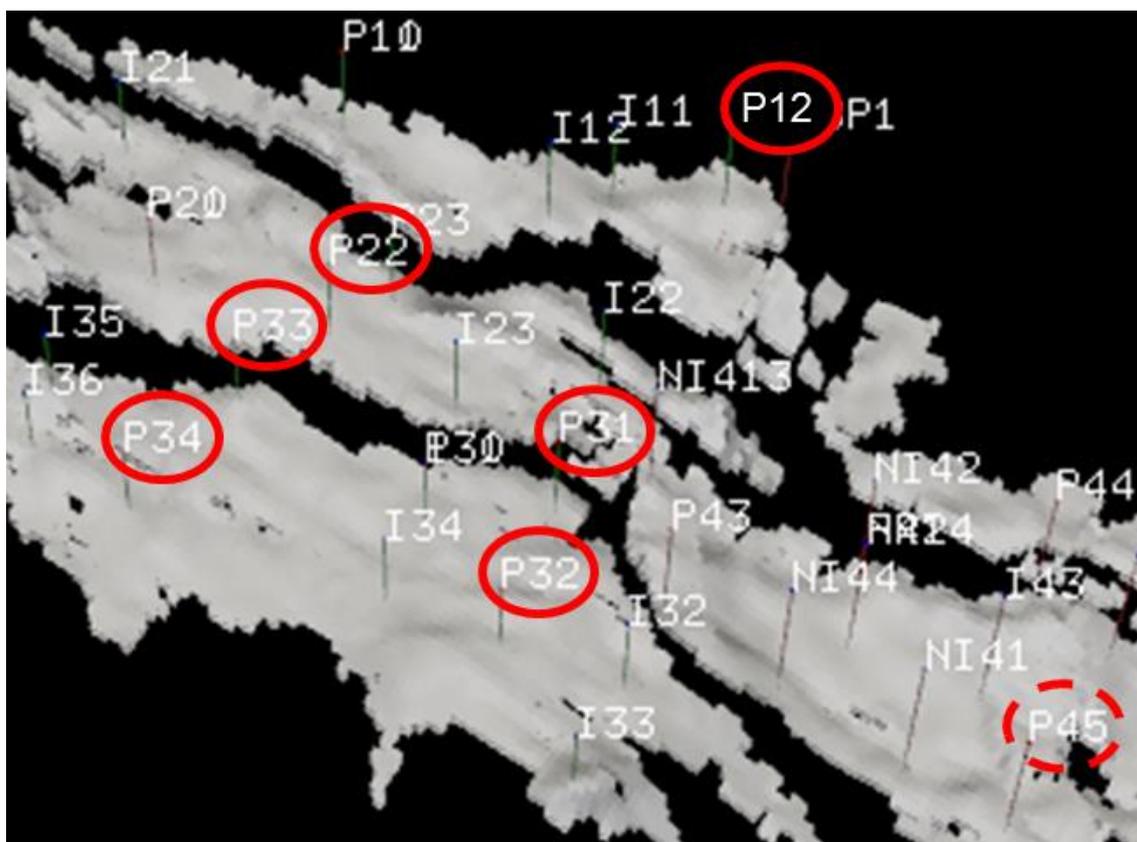


Figura 3: imagem do modelo de reservatório do campo mostrando os poços que produzem H_2S assinalados em vermelho.

Na figura 3 está diferenciado o poço P45 que recebeu água tratada com nitrato do seu par injetor a partir de 3 meses do início de sua produção, englobando então quase todo período analisado, ao contrário dos demais poços produtores que receberam água dos seus respectivos injetores por anos antes do início da injeção de nitrato no campo.

4.1. Ajuste dos perfis de produção de água dos poços no simulador de fluxo

O ajuste dos perfis de produção de água foi realizado no simulador numérico de fluxo em reservatórios Eclipse. Utilizando os modelos de simulação de fluxo do campo foi possível fazer ajustes para obter representações melhores das vazões de produção de água de todos os períodos de produção dos poços. Variando as propriedades permeabilidade e porosidade de alguns dos blocos do modelo de fluxo em reservatório foi possível representar de forma geral as produções de água dos poços.

Com o simulador de fluxo configurado para respeitar as vazões históricas de líquido (óleo e água), bons ajustes de histórico de produção de água ocasionam perfis de produção de óleo também coerentes com o ocorrido no campo de petróleo. As figuras de 4 a 10 mostram os resultados dos ajustes de produção de água dos poços P12, P22, P31, P32, P33, P34 e P45, onde “Qw simulada” representa os resultados de vazões de produção de água simulados no simulador de fluxo Eclipse e “Qw histórica” representa as vazões de produção de água estimadas com base nas medições em plataforma. É importante mencionar que os gráficos de ajustes de produção de água mostrados não têm a mesma escala.

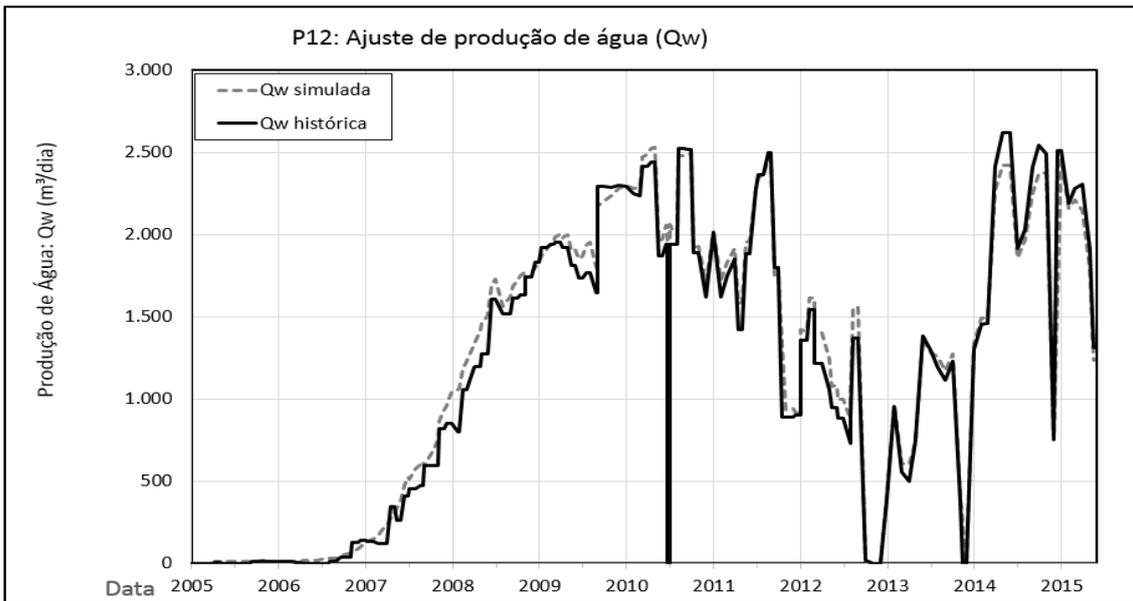


Figura 4: Ajuste de produção de água do poço P12. A curva cheia em preto representa as vazões de produção de água históricas do poço (Qw histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo do campo (Qw simulada).

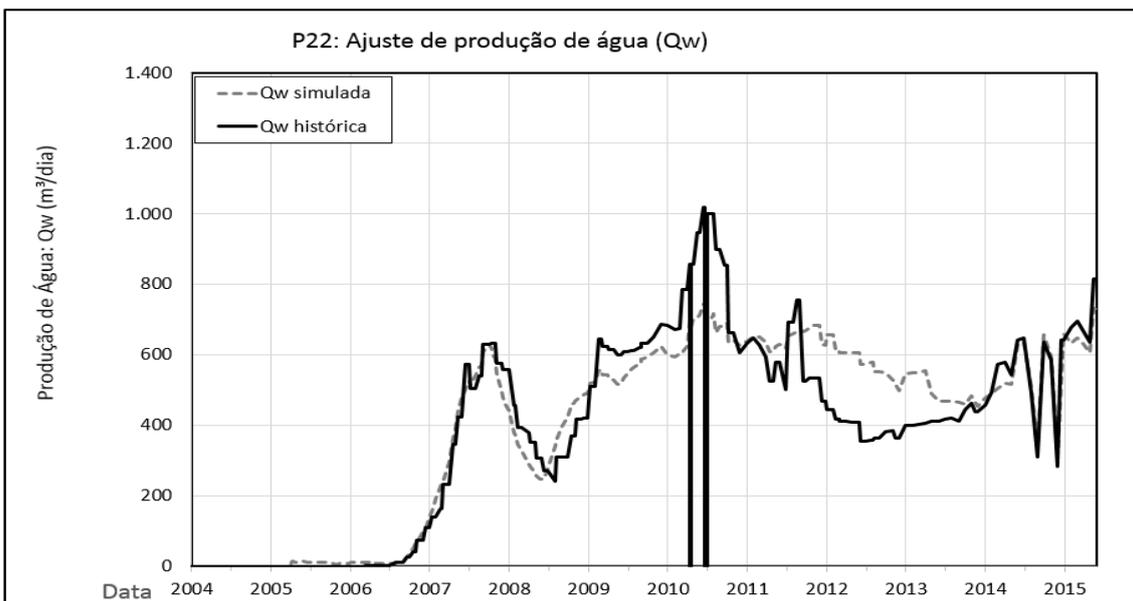


Figura 5: Ajuste de produção de água do poço P22. A curva cheia em preto representa as vazões de produção de água históricas do poço (Qw histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo do campo (Qw simulada).

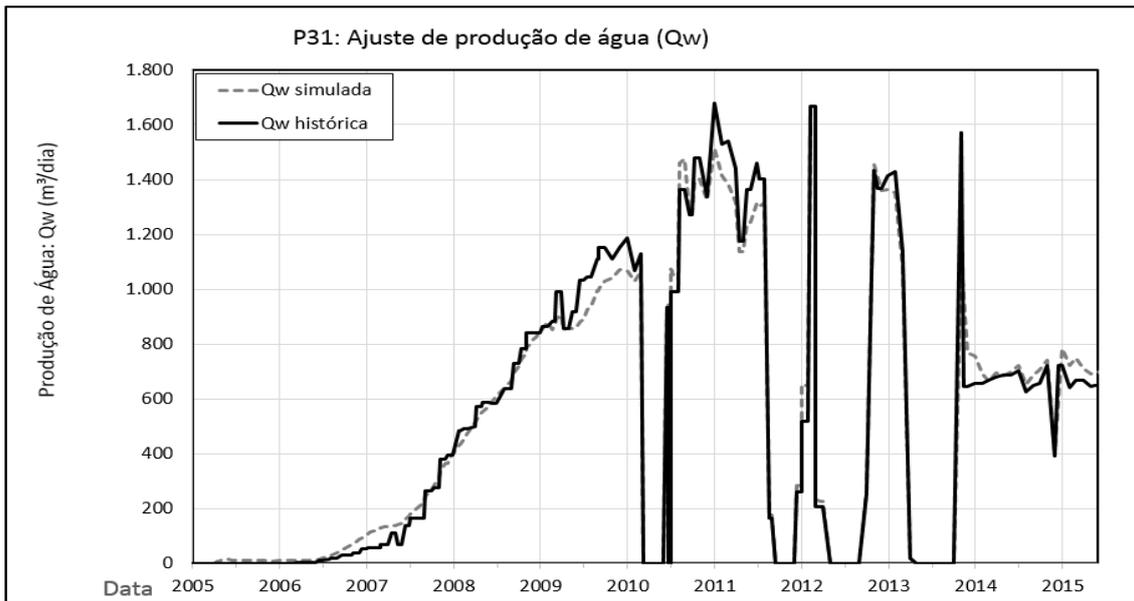


Figura 6: Ajuste de produção de água do poço 31. A curva cheia em preto representa as vazões de produção de água históricas do poço (Q_w histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo do campo (Q_w simulada).

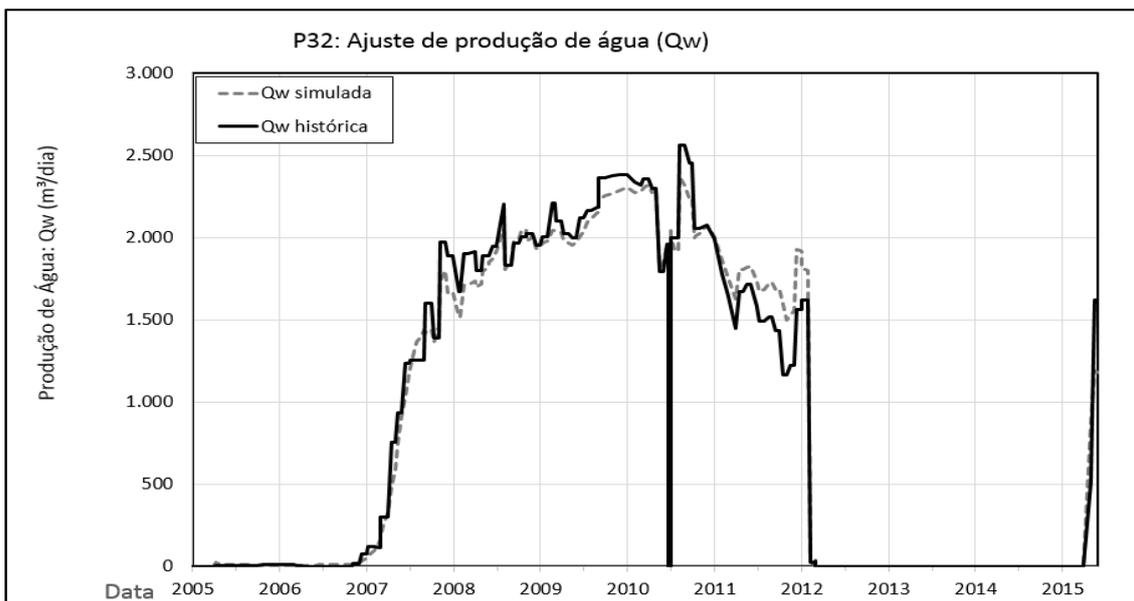


Figura 7: Ajuste de produção de água do poço P32. A curva cheia preta representa as vazões de produção de água históricas do poço (Q_w histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo do campo (Q_w simulada).



Figura 8: Ajuste de produção de água do poço 33. A curva cheia preta representa as vazões de produção de água históricas do poço (Qw histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo do campo (Qw simulada).

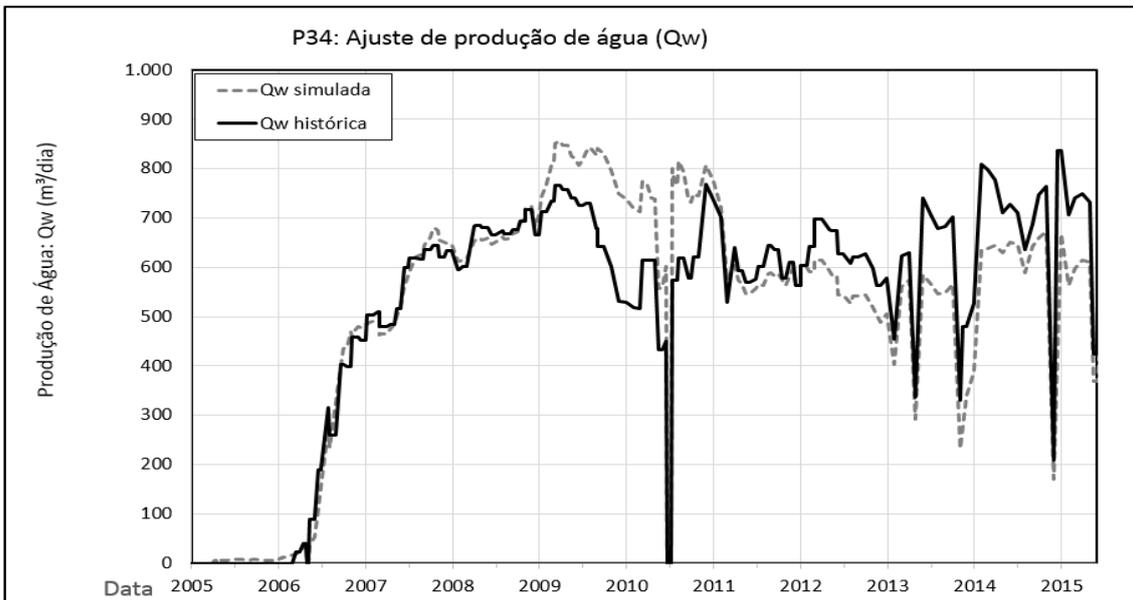


Figura 9: Ajuste de produção de água do poço P34. A curva cheia preta representa as vazões de produção de água históricas do poço (Qw histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo do campo (Qw simulada).

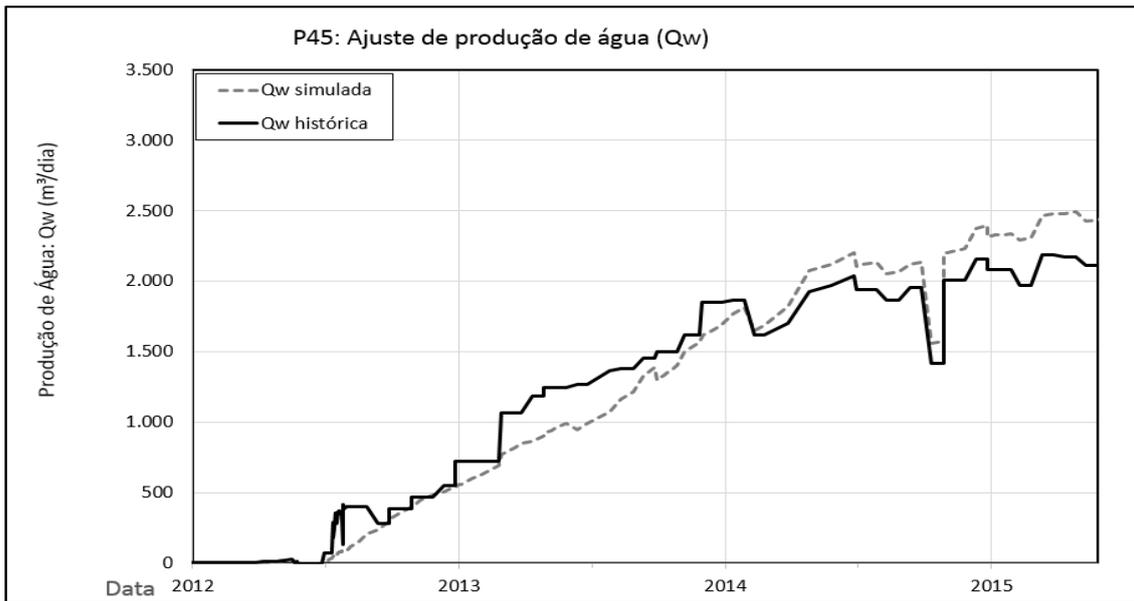


Figura 10: Ajuste de produção de água do poço P45. A curva cheia preta representa as vazões de produção de água históricas do poço (Q_w histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo do campo (Q_w simulada).

Além da vazão de água dos poços, também foram utilizadas as produções de água acumuladas para eleger os modelos mais representativos das produções de água dos poços, como mostrado nas figuras de 11 a 17 que mostram os resultados dos ajustes de produção acumulada de água dos poços P12, P22, P31, P32, P33, P34 e P45. Os gráficos mostrados de ajustes de produção acumulada de água não têm a mesma escala. Os patamares dessas curvas representam períodos de fechamento dos poços.

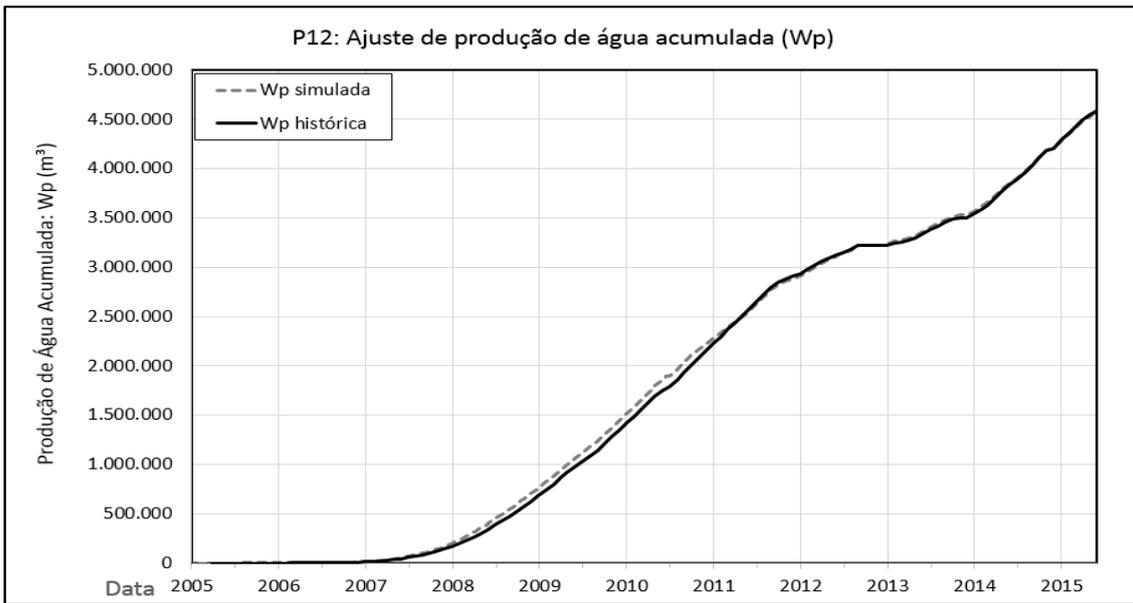


Figura 11: Ajuste de produção acumulada de água do poço P12. A curva preta representa a produção de água acumulada histórica do poço (Wp histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo (Wp simulada).

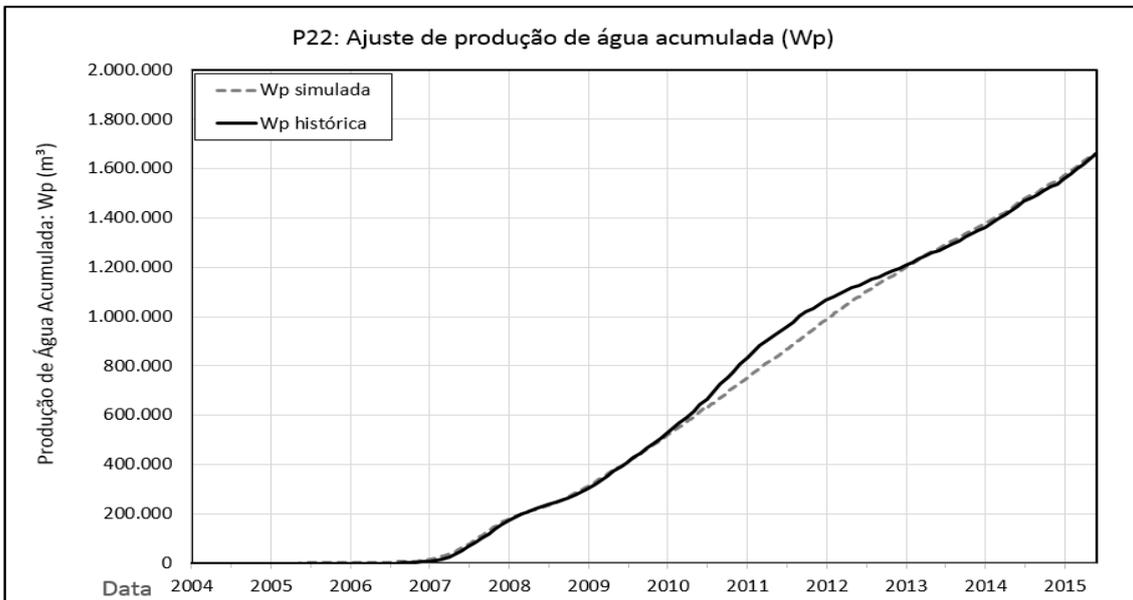


Figura 12: Ajuste de produção acumulada de água do poço P22. A curva preta representa a produção de água acumulada histórica do poço (Wp histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo (Wp simulada).

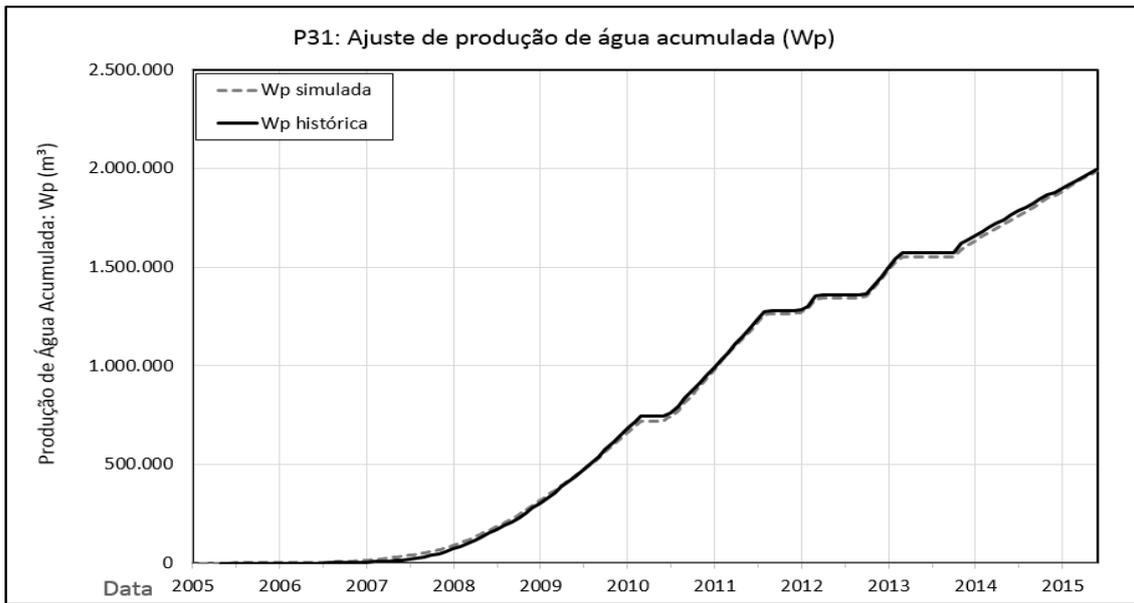


Figura 13: Ajuste de produção acumulada de água do poço P31. A curva preta representa a produção de água acumulada histórica do poço (Wp histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo (Wp simulada).

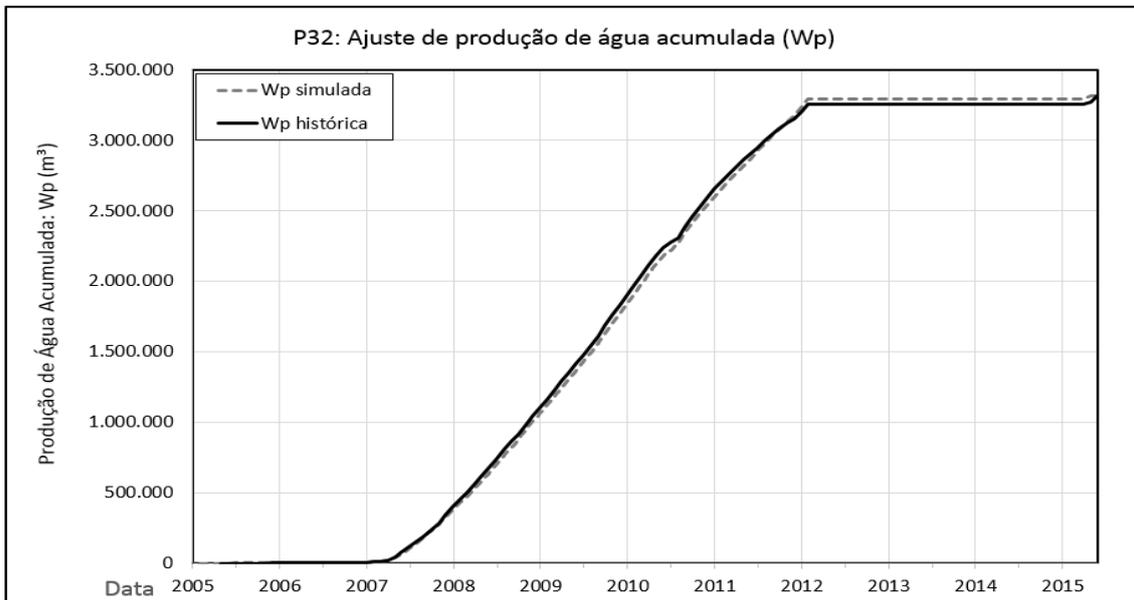


Figura 14: Ajuste de produção acumulada de água do poço P32. A curva preta representa a produção de água acumulada histórica do poço (Wp histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo (Wp simulada).

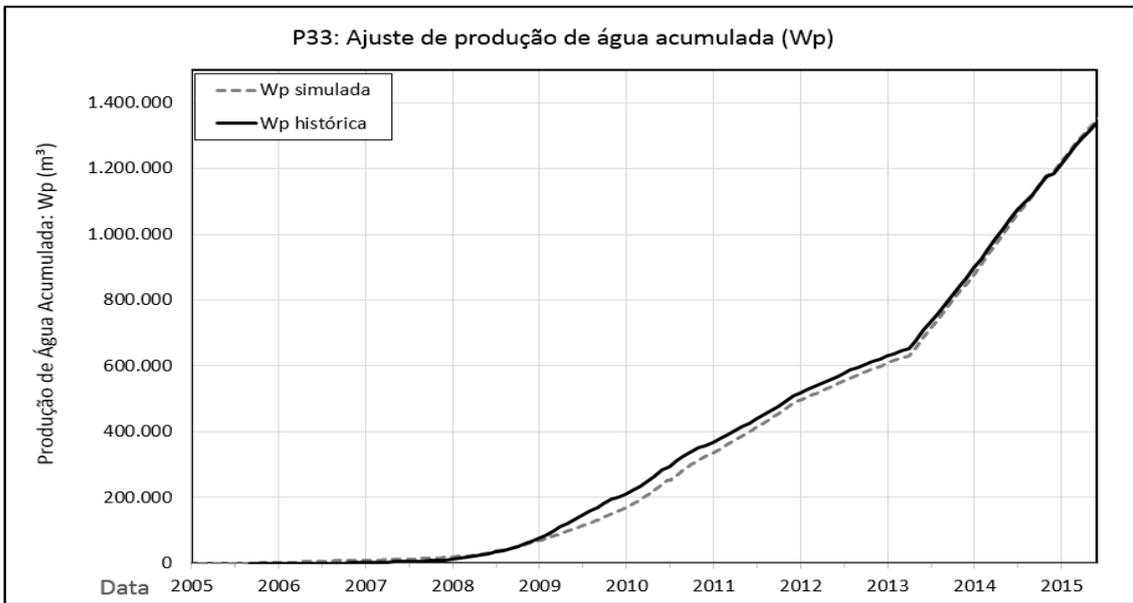


Figura 15: Ajuste de produção acumulada de água do poço P33. A curva preta representa a produção de água acumulada histórica do poço (Wp histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo (Wp simulada).

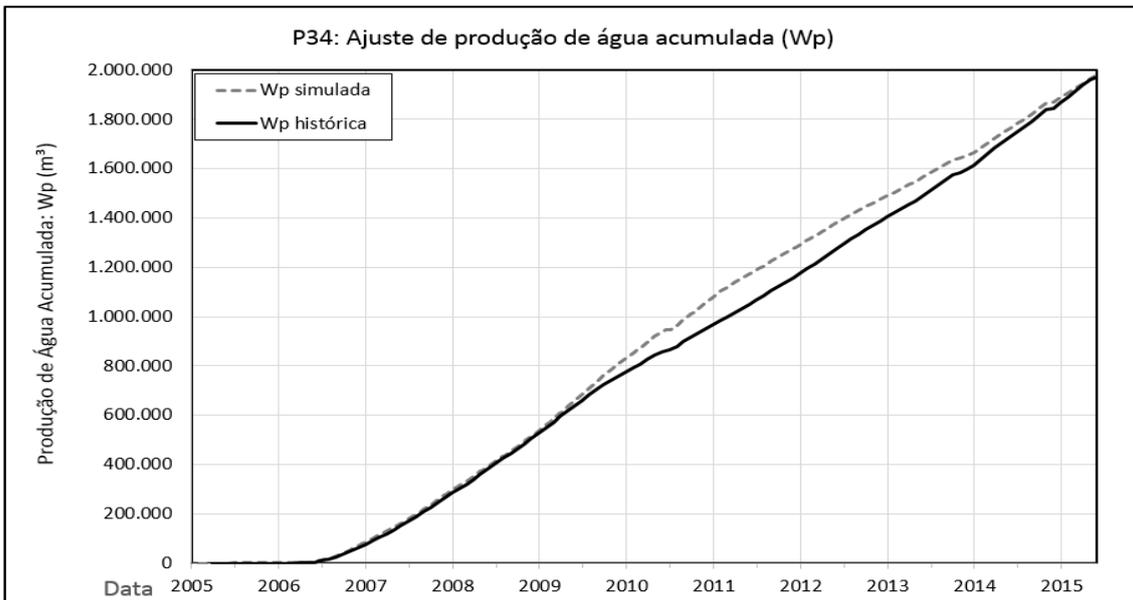


Figura 16: Ajuste de produção acumulada de água do poço P34. A curva preta representa a produção de água acumulada histórica do poço (Wp histórica) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo (Wp simulada).

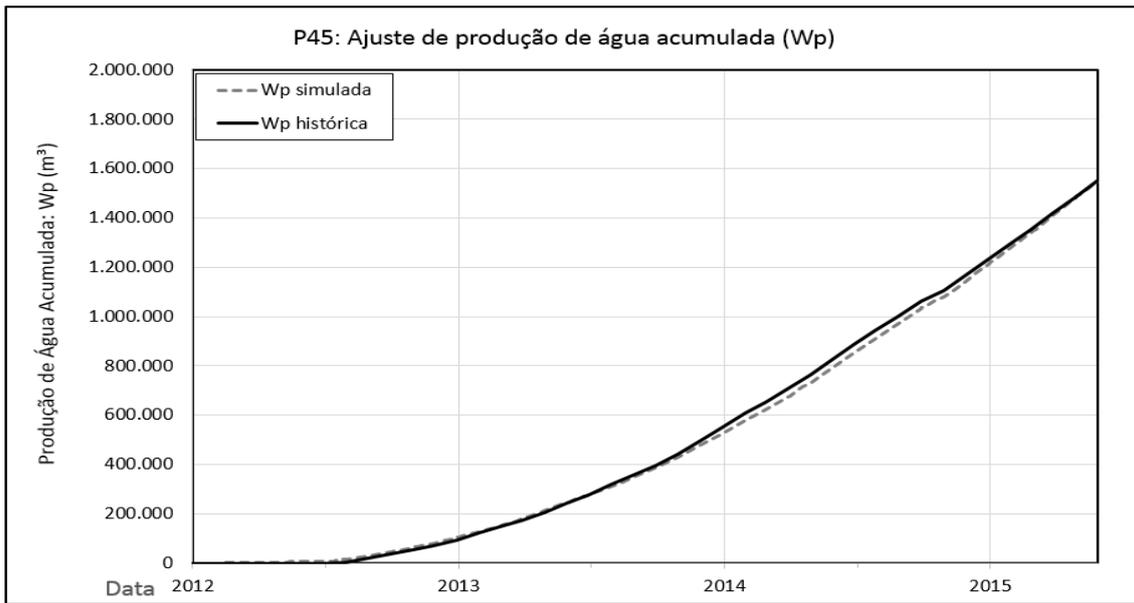


Figura 17: Ajuste de produção acumulada de água do poço P45. A curva preta representa a produção de água acumulada histórica do poço (*Wp histórica*) e a curva tracejada em cinza representa os valores obtidos no modelo de fluxo (*Wp simulada*).

Nas etapas finais dos ajustes foi utilizado o valor de produção acumulada até maio de 2015 para eleger o modelo mais representativo. Na tabela 3 estão os valores obtidos no ajuste de produção acumulada de água.

Tabela 2: Produção de água acumulada até maio de 2015.

Poço	Campo (m ³)	Modelo (m ³)	Razão (%)
P12	4585451	4584893	99,99
P22	1663482	1663311	99,99
P31	1998875	1999088	100,01
P32	3320795	3322011	100,04
P33	1342855	1342869	100,00
P34	1971544	1971718	100,01
P45	1552653	1553209	100,04

A coluna “Razão (%)” da tabela 2 mostra as razões entre os valores obtidos com o modelo de simulação de fluxo e os valores do histórico do campo, todas com desvio

menor que 0,1%. Com o modelo de fluxo satisfatoriamente ajustado foi realizado o estudo de produção de tipos de água no simulador Eclipse. O modelo de fluxo ajustado também foi importado para o simulador de acidulação biogênica SourSimRL para a realização das etapas posteriores do estudo como a análise de sensibilidade e escolha dos modelos mais representativos da produção de H₂S pelos poços do campo.

4.2. Análise de sensibilidade

Após o ajuste dos perfis de produção de água o modelo de fluxo Eclipse foi configurado para gerar o conjunto de arquivos com a configuração necessária para ser importado para o simulador SourSimRL. Com o fluxo devidamente importado, foi necessário estabelecer valores para os diversos parâmetros que o simulador SourSimRL utiliza para estimar a quantidade de H₂S produzida pelos microrganismos PRS.

Devido ao grande número de parâmetros envolvidos na geração, transporte e adsorção no simulador de acidulação biogênica, neste estudo foi utilizado um método de análise de sensibilidade para selecionar os parâmetros mais importantes na simulação da produção de gás sulfídrico dos poços do campo de petróleo. A análise de sensibilidade teve como objetivo principal reduzir o número de parâmetros considerados no ajuste de histórico de produção de H₂S dos poços do campo. Os parâmetros com influência menos significativa na produção de H₂S tiveram seus valores fixados.

Foram então estabelecidos valores de parâmetros do modelo de acidulação biogênica referentes à simulação térmica do reservatório e propriedades físico-químicas dos fluidos com base em análises de laboratório ou medições quando disponíveis para o campo ou de outro campo análogo. As temperaturas médias das águas dos injetores foram estimadas com base em temperaturas medidas por sensores de fundo de poço e/ou de sensores mais acima, na profundidade do fundo do mar, ou ainda com base em vazão de injeção e configuração de linhas por meio de simulação de escoamento. O pH inicial do reservatório é aproximadamente neutro, devido ao baixo teor de CO₂ dos fluidos. O pH da água injetada também é aproximadamente neutro.

Como alguns microrganismos PRS são capazes de utilizar o acetato como fonte de carbono, e os poços do campo produzem teores consideráveis de acetato, as fontes de carbono foram consideradas em excesso neste estudo.

Por falta de informação sobre os teores de nitrogênio e fósforo no reservatório, foi assumido que esses nutrientes necessários para o crescimento estão em excesso. ZHU *et al.* [39] nos seus estudos com SourSimRL consideraram que esses nutrientes podem ser fornecidos ilimitadamente pelos fluidos e mineralogia do reservatório.

A capacidade máxima de adsorção de H₂S da rocha foi pré-selecionada para a fase de ajuste de histórico de produção de H₂S, juntamente com a temperatura máxima na qual os microrganismos geram H₂S. Esses dois fatores têm forte influência sobre a produção de H₂S pelos poços.

Os parâmetros relativos à geração de H₂S pelos microrganismos PRS, como faixas de condições físico-químicas em que ocorre a geração de H₂S, estequiometria das reações considerando diferentes nutrientes e cinética foram estudados na análise de sensibilidade, que foi feita com os seguintes parâmetros:

- Temperatura mínima para geração de H₂S
- Concentração de H₂S inibitória
- 2 Parâmetros cinéticos de geração de H₂S
- Eficiência de consumo de carbono para respiração
- Coeficiente de distribuição de carbono (Carbono utilizado na respiração/Carbono consumido total)
- Eficiência de consumo de carbono para construção de biomassa
- Concentração de AOV da água de formação
- Concentração de tolueno no óleo
- Concentração de benzeno no óleo
- Concentração de n-hexano no óleo
- Concentração de octano no óleo
- 2 Parâmetros cinéticos de disponibilização de fontes de carbono do óleo
- Taxa de adsorção do H₂S na rocha

Com base no número de parâmetros selecionados para a análise de sensibilidade, 15 ao todo, foi escolhido o planejamento de experimentos tipo Plackett-Burman para a definição dos que têm maior impacto na produção de H₂S.

O planejamento de Plackett-Burman em 3 níveis feito no “software” Cougar resultou em 63 casos de simulação para os 15 parâmetros selecionados.

A figura 18 mostra os resultados das 63 simulações de produção de H₂S do poço P32 resultantes do planejamento de Plackett-Burman utilizados na análise de sensibilidade dos parâmetros.

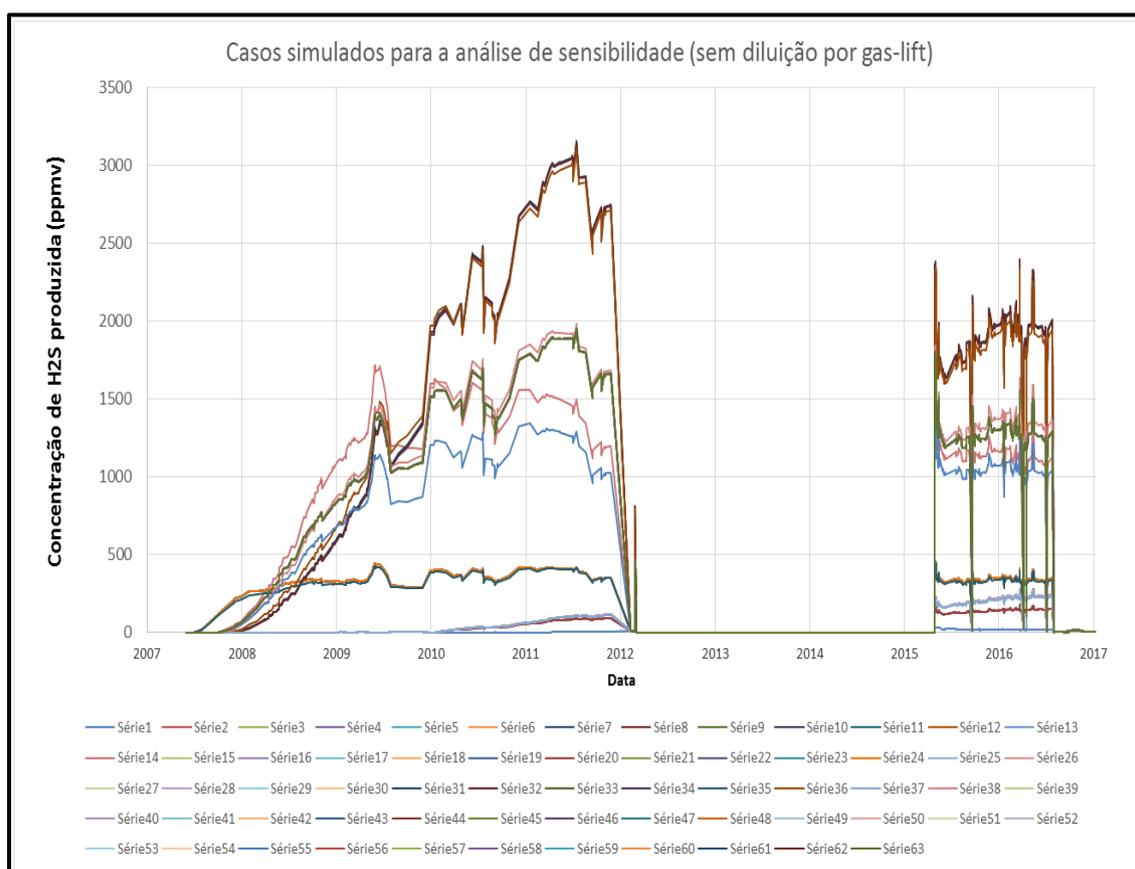


Figura 18: Resultado das simulações do P32 com variação de parâmetros segundo o planejamento de Plackett-Burman.

É possível verificar que alguns casos simulados produzem quantidades de H₂S muito próximas às de outros casos, muitas vezes com curvas sobrepostas. As produções de H₂S nesta etapa foram simuladas sem influência de “gas-lift” para facilitar a seleção dos parâmetros significativos na produção de H₂S. As concentrações no gás

em plataforma são reportadas em partes por milhão em volume (ppmv) e esta unidade será utilizada neste trabalho.

Foi então ajustada uma superfície de resposta aos resultados das simulações de produção de H₂S de 10/01/2016 do poço P32 e feita a análise de sensibilidade. A superfície de resposta consiste em um modelo empírico obtido para representar a produção de H₂S do poço na data escolhida em função dos parâmetros estudados. O poço P32 foi escolhido por ter alta geração de H₂S. A data 10/01/2016 foi escolhida por já ter produção avançada de H₂S em todos os casos simulados e porque nesta data foi obtida uma superfície de resposta muito bem ajustada, como pode ser visto na figura 19, melhorando a representatividade da análise de sensibilidade.

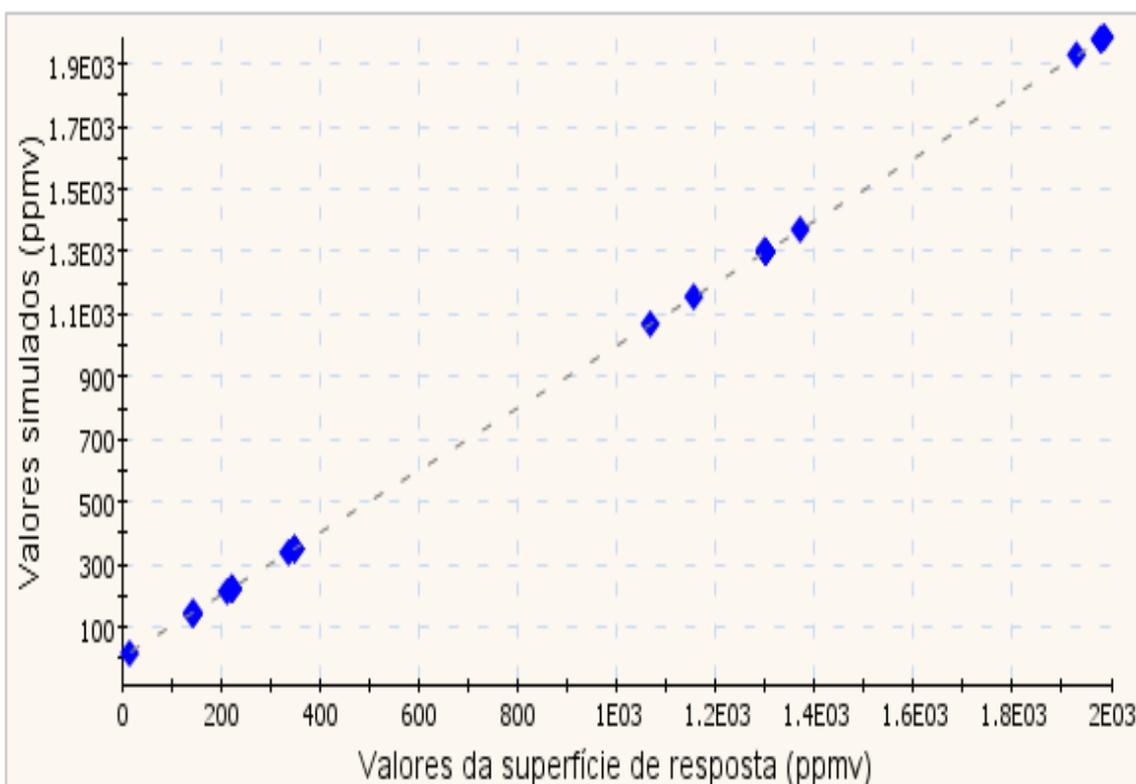


Figura 19: Resultado do ajuste da superfície de resposta aos dados simulados do P32. Os pontos em azul mostram os valores simulados e a reta cinza tracejada mostra valores iguais da superfície de resposta e simulações.

A análise de sensibilidade utilizando a superfície de resposta resultou em maiores efeitos na produção de H₂S atribuídos à taxa inicial de geração de H₂S (50,82%) e à concentração de H₂S inibitória da geração de H₂S (47,78%). Todos os 13 demais

parâmetros em conjunto foram responsáveis por apenas 1,40% de efeito relativo na produção de H₂S, como pode ser visto na figura 20:

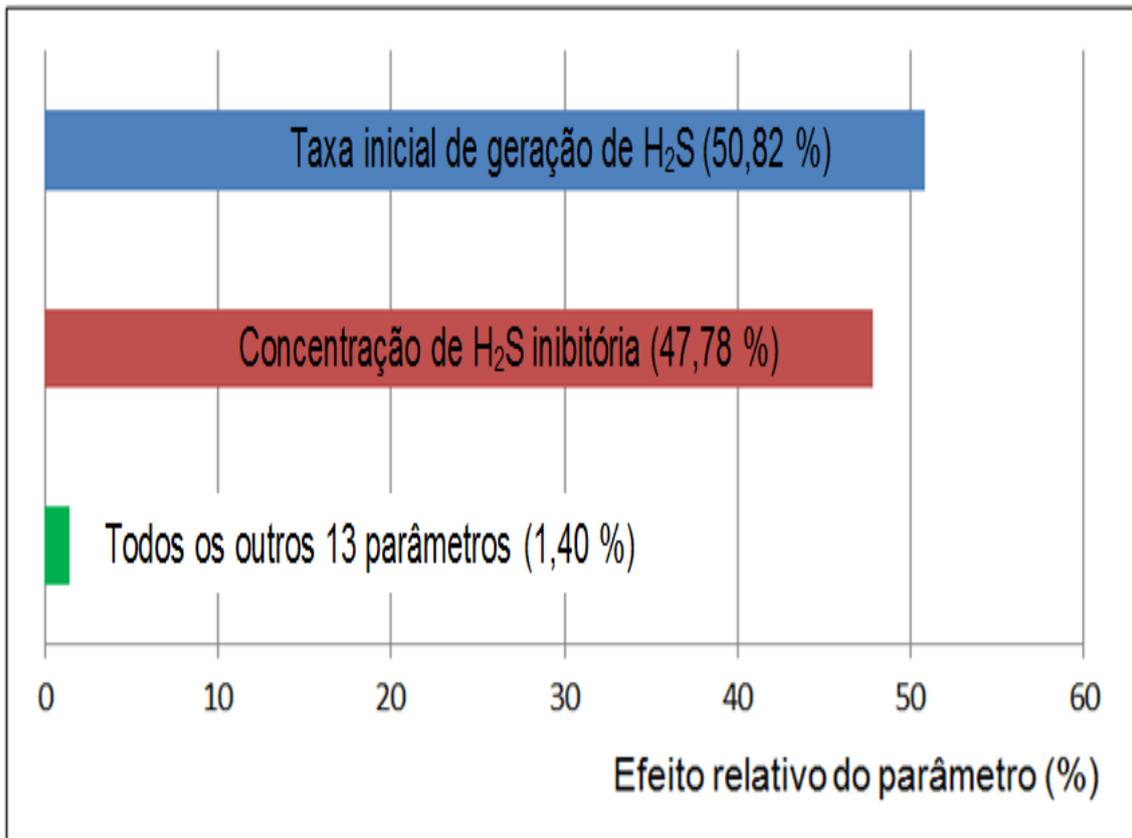


Figura 20: Análise de Pareto mostrando os efeitos relativos dos parâmetros estudados na produção de H₂S do P32.

A figura 21 mostra a superfície ajustada representando a concentração de H₂S produzida em função dos dois parâmetros selecionados na análise de sensibilidade. A superfície de concentração de H₂S produzida, em função da concentração de H₂S inibitória e da taxa de geração de H₂S, é aproximadamente plana na maior parte das faixas estudadas.

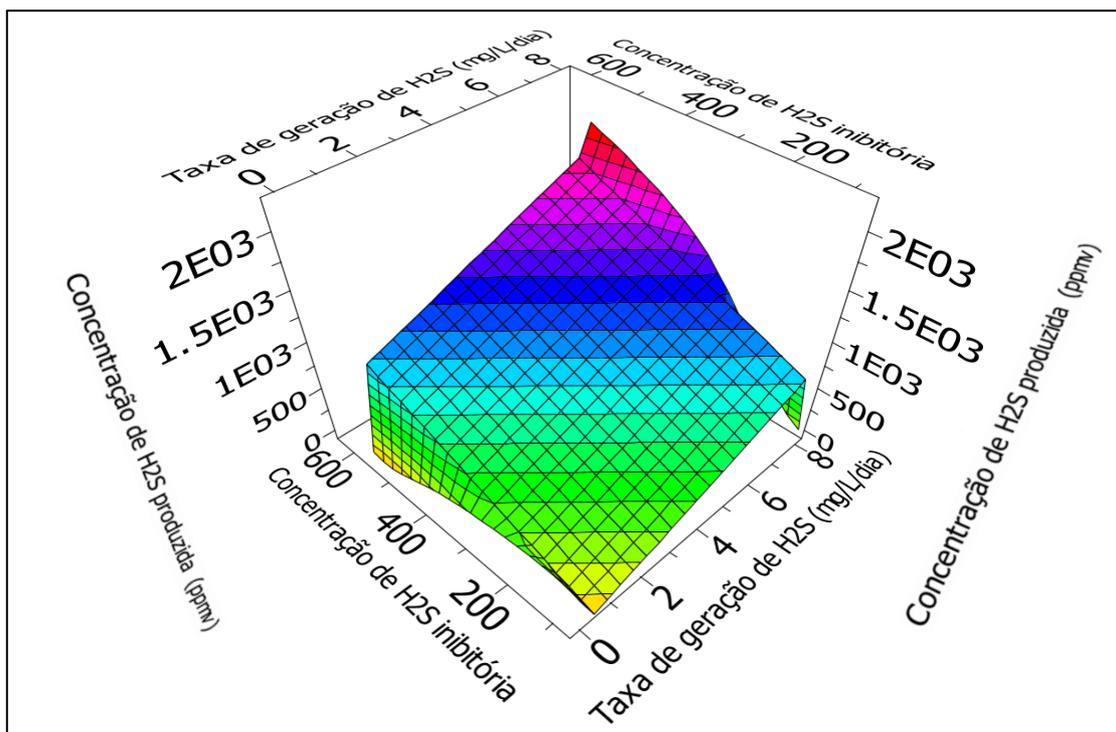


Figura 21: Superfície ajustada aos resultados das simulações mostrando o comportamento da produção de H_2S com a variação dos parâmetros mais influentes.

As variáveis com menor impacto tiveram seus valores fixados e assim o estudo foi simplificado até o número de 4 parâmetros, quando ficou viável a realização de planejamentos fatoriais completos. O parâmetro cinético exponencial da taxa de geração de H_2S foi fixado em valor igual a zero, sendo assim o modelo utilizado posteriormente neste trabalho gera H_2S com taxa constante até encontrar alguma restrição. Sendo assim a taxa inicial de geração de H_2S será chamada a partir daqui simplesmente de taxa de geração.

Os dois parâmetros selecionados na análise de sensibilidade foram adicionados aos outros dois pré-selecionados anteriormente à análise de sensibilidade, ficando então 4 parâmetros para variação na busca de modelos representativos. São eles:

- 1) Temperatura máxima de geração de H_2S ;
- 2) Capacidade máxima de adsorção de H_2S pela rocha;
- 3) Taxa de geração de H_2S no reservatório;
- 4) Concentração de H_2S inibitória para os PRS.

4.3. Escolha dos valores dos parâmetros mais representativos

Os valores dos parâmetros do modelo mais impactantes na produção de H₂S foram então estimados para representar a produção de H₂S dos poços. Foram realizados planejamentos fatoriais completos de 12 níveis para 3 parâmetros nas 3 temperaturas máximas de geração de H₂S escolhidas, 45, 63 e 85°C, resultando em 5184 condições para simulação.

A temperatura máxima de geração de H₂S de 45°C consiste em considerar a atividade de microrganismos desde a menor temperatura de injeção de água no reservatório até a temperatura de 45°C, não havendo geração de H₂S nas regiões que estiverem com temperatura superior. Analogamente a temperatura máxima de geração de H₂S de 63°C considera geração de H₂S nas regiões do reservatório mais frias que 63°C. Quando é considerada a temperatura máxima de geração de H₂S de 85°C não há nenhuma limitação de geração de H₂S pela temperatura, já que a maior temperatura presente no reservatório desde o início da vida produtiva do campo é de aproximadamente 71°C.

Com os resultados das 5184 simulações foram feitas comparações dos valores históricos de H₂S com os valores obtidos nos modelos de simulação para escolher os mais representativos. Foram para isso utilizados os valores obtidos nas análises químicas de H₂S na fase gás medidos durante testes realizados de cada poço individualmente em um separador trifásico. Nestes testes são medidos os teores de H₂S na fase gás e as vazões de água, óleo e gás. A periodicidade dessas medidas de H₂S não é constante.

Os resultados das simulações foram comparados, já levando em consideração o efeito da corrente de “*gas-lift*”, utilizando uma função objetivo do tipo:

$$FO = \sum_{i=1}^n p_i (C_i^{sim} - C_i^{obs})^2 \quad (2)$$

A função objetivo (FO) é a soma dos quadrados dos desvios entre as concentrações simuladas (C_i^{sim}) e as medidas (C_i^{obs}) nas n análises de cada poço. Foram

utilizados fatores peso (p_i) para diferenciar as análises de laboratório das estimativas feitas com base em vazão consumida e eficiência do sequestrante de H_2S .

Para elevar os fluidos até a superfície (óleo e/ou água) é utilizado o método de elevação artificial por “*gas-lift*” em que gás é utilizado para gaseificar a coluna de fluido desde o ponto de injeção até a superfície. Até certos limites de vazão, aumentando a quantidade de gás na coluna de produção diminui-se a pressão hidrostática dentro da coluna e linhas de produção, com conseqüente diminuição da pressão de fluxo no fundo e aumento de vazão. O gás é injetado na coluna de forma controlada e contínua [1].

O “*gas-lift*” pode tanto ser fonte de contaminação do gás produzido pelo poço quanto pode diminuir o teor de H_2S que chega à superfície por diluição do gás proveniente do reservatório de petróleo, dependendo do estágio de produção dos poços. Nos poços produtores acidulados ocorre a diluição dos teores de H_2S provenientes do reservatório pela corrente de “*gas-lift*”, normalmente com teor menos elevado de H_2S que o da corrente proveniente do reservatório. Caso o poço ainda não tenha alta produção de H_2S oriundo do reservatório, pode ocorrer contaminação pela corrente de “*gas-lift*” com teor de H_2S mais alto que o da corrente proveniente do reservatório.

Em alguns poços que produzem altos teores de H_2S é feita a injeção de sequestrante de H_2S pelas linhas de “*gas-lift*” para reduzir a concentração de H_2S nos fluidos produzidos, protegendo o sistema de produção à jusante do ponto de injeção, ficando os equipamentos à montante do ponto de injeção desprotegidos.

A figura 22 mostra um esquema das correntes envolvidas e pontos de medição (1 e 2) de H_2S na fase gasosa em plataforma. Antes do início da injeção de gás pelo sistema de “*gas-lift*” (poço surgente), o H_2S gerado no reservatório pode ser medido diretamente no gás na saída do separador de testes (ponto 1), que é um equipamento onde são feitas medições de vazões dos poços. Depois do início da operação do sistema de elevação artificial de óleo por “*gas-lift*” o H_2S medido na saída do separador de testes (ponto 1) passa a ser resultado da mistura do gás proveniente do reservatório com o gás injetado pelo sistema de “*gas-lift*” que tem teor de H_2S medido no ponto 2, juntamente com o gás que é exportado pelo gasoduto. Este gás é mistura dos gases produzidos de diversos poços que passou pelo processamento primário para exportação da plataforma por meio de gasoduto.

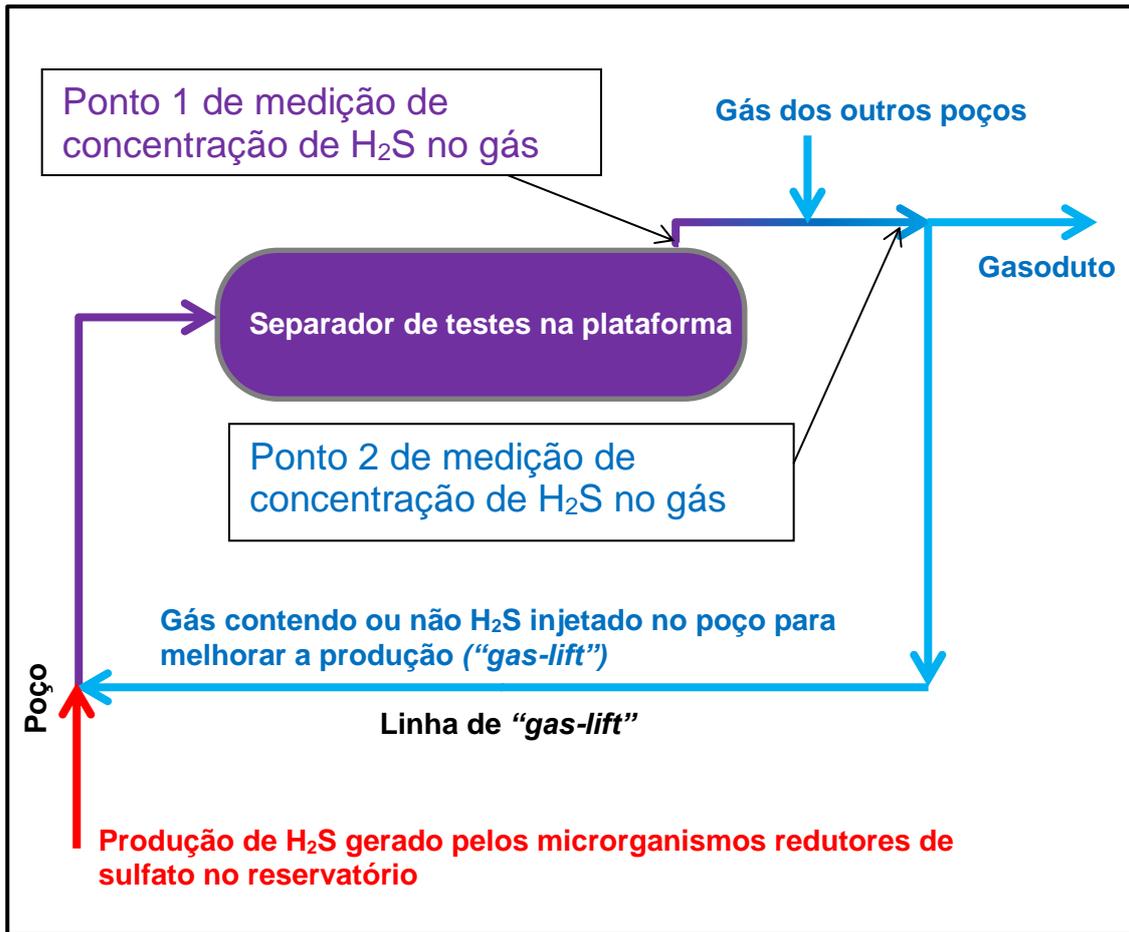


Figura 22: Esquema mostrando pontos de medição de concentrações de H_2S no gás.

A injeção de sequestrante nos poços acidulados reduz as concentrações de H_2S medidas, ficando mais difícil estimar as quantidades de H_2S provenientes do reservatório. Neste caso as concentrações foram estimadas com base em eficiência do produto obtidas em testes realizados em plataforma.

Além da seleção dos parâmetros mais representativos dos planejamentos fatoriais completos 12^3 com 3 temperaturas máximas de geração de H_2S (45, 63 e 85°C), foram feitas novas simulações com planejamentos fatoriais menores ao redor dos melhores casos para obtenção dos melhores ajustes que são mostrados a seguir poço a poço.

A tabela 4 mostra os valores obtidos para os parâmetros das simulações dos casos mais representativos de cada poço com temperaturas máximas de geração de H_2S de 45, 63 e 85°C.

Tabela 3: Conjunto de valores obtidos para os parâmetros estudados.

Poço	Temperatura máxima de geração de H ₂ S (°C)	Taxa de geração de H ₂ S (mg/L/dia)	Concentração de H ₂ S inibitória (mg/L)	Capacidade de adsorção de H ₂ S (mg/kg)
P12	45	3,5	190	6
P22	45	4	600	3
P31	45	6	450	8
P32	45	6,5	600	9
P33	45	10	900	0
P34	45	2	550	10
P45	45	0,6	50	0
P12	63	1,7	150	9
P22	63	3	200	3
P31	63	9	600	18
P32	63	6,8	400	20
P33	63	6	370	0
P34	63	0,59	255	11
P45	63	0,6	20	0
P12	85	0,5	60	68
P22	85	0,5	85	40
P31	85	0,5	73	43
P32	85	0,5	92	64
P33	85	0,5	15	5
P34	85	0,97	53	80
P45	85	0,011	65	0,2

O aumento do parâmetro temperatura máxima de geração de H₂S no simulador permite que uma região maior do reservatório esteja sujeita a geração de H₂S, assim a taxa de geração de H₂S necessária para reproduzir os valores de H₂S do campo são menores, como pode ser visto na tabela 4 para todos os poços, com exceção aos poços P31 e P32 na variação de 63 para 45°C onde esse efeito foi compensado por um maior aumento na capacidade de adsorção de H₂S na Rocha. O mesmo ocorre para a concentração inibitória de geração de H₂S. Por outro lado, para compensar a geração de H₂S em uma região maior do reservatório foram necessárias maiores capacidades de adsorção de H₂S na rocha para diminuir as concentrações de H₂S até os níveis produzidos pelos poços.

A seguir serão mostrados os resultados de produção de H_2S obtidos para cada um dos poços com restrições de temperaturas máximas de geração de H_2S de 45, 63 e 85°C.

O poço produtor P12 com vazão de água produzida de até 2500 m³/dia já produziu muita água de injeção e também já produziu teores consideráveis de H_2S no gás, como pode ser observado na figura 23. Neste gráfico foram plotados valores de H_2S obtidos de análises na plataforma e os obtidos através de cálculos considerando eficiência do sequestrante utilizado e seu consumo. A figura 23 também mostra os resultados das simulações mais bem ajustadas às análises de H_2S do poço P12 realizadas em plataforma. Essas curvas representam valores de produção de H_2S obtidos com o simulador SourSimRL utilizando temperaturas máximas de geração de H_2S de 45, 63 e 85°C.

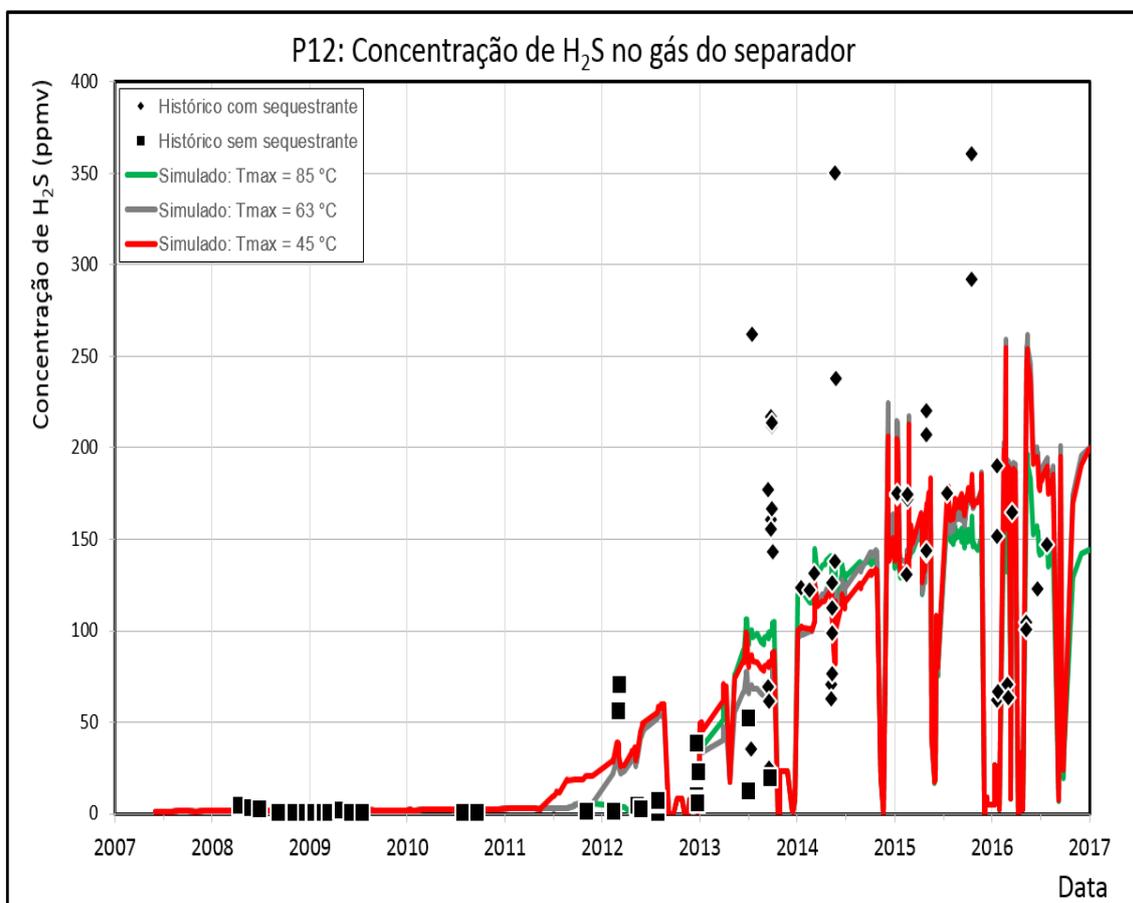


Figura 23: Histórico de concentrações de H_2S do poço P12 e valores obtidos com modelo de simulação ajustado para 3 temperaturas máximas de geração de H_2S .

A figura 24 mostra os resultados das simulações mais bem ajustadas às análises de H₂S do poço P12 realizadas em plataforma. Para esse poço não foi possível representar os maiores valores de H₂S produzidos entre o início de 2015 e meados de 2016 com o modelo de simulação.

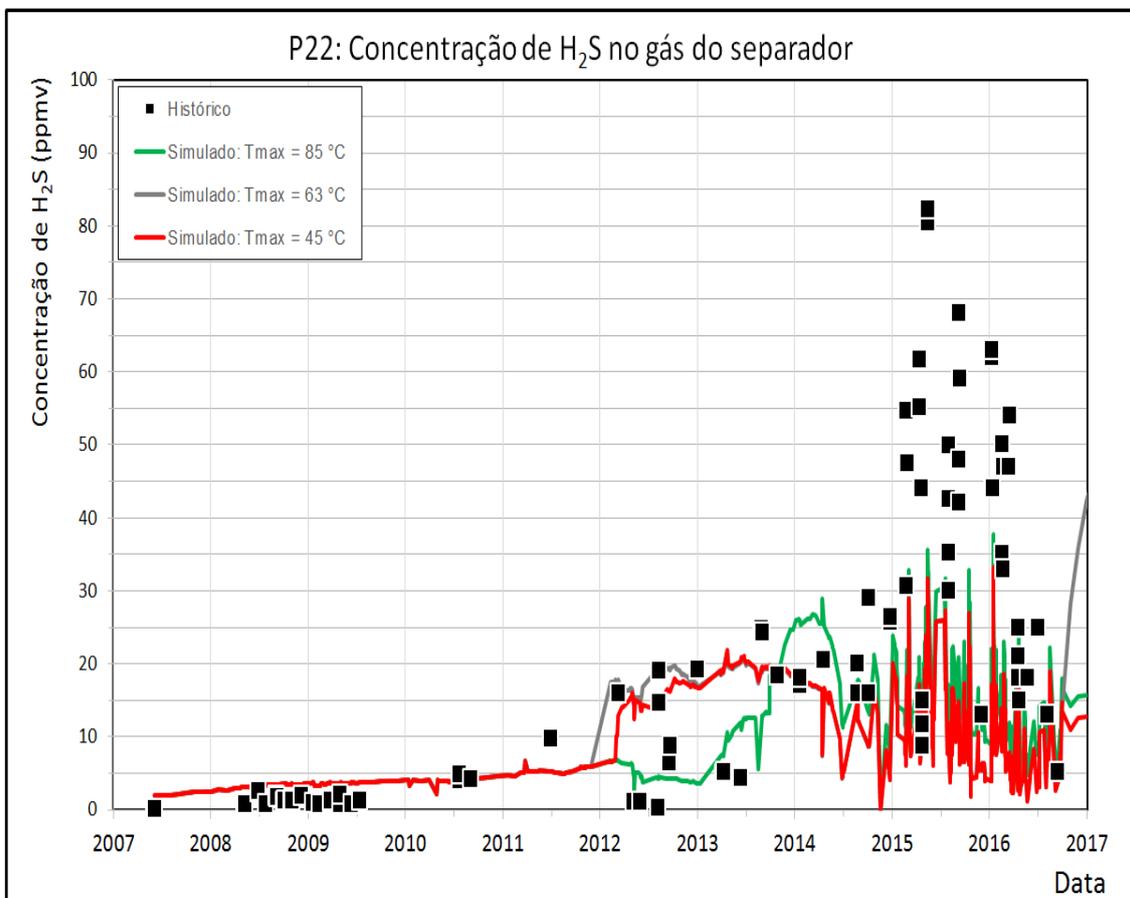


Figura 24: Histórico de concentrações de H₂S do poço P22 e valores obtidos com modelo de simulação ajustado para 3 temperaturas máximas de geração de H₂S.

Não foi possível fazer a representação dos valores mais altos de H₂S do poço P22 de 2015 a 2016 com o modelo utilizado com nenhuma das restrições máximas de temperatura de geração de H₂S.

O poço P31 produziu consideráveis concentrações de H₂S até 2013, quando parte do seu intervalo produtor aberto ao fluxo foi fechada. O fechamento dessa seção pode ter sido a causa da redução significativa das concentrações de H₂S após o início de 2013 como pode ser visto na figura 25. Não foi possível representar os valores mais

altos de H₂S ocorridos de 2012 a 2013 com nenhuma das restrições de temperatura utilizadas, possivelmente por falta de representatividade do modelo de fluxo na região do poço que foi fechada. A figura 25 também mostra os resultados das simulações mais bem ajustadas às análises de H₂S do poço P31 realizadas em plataforma.

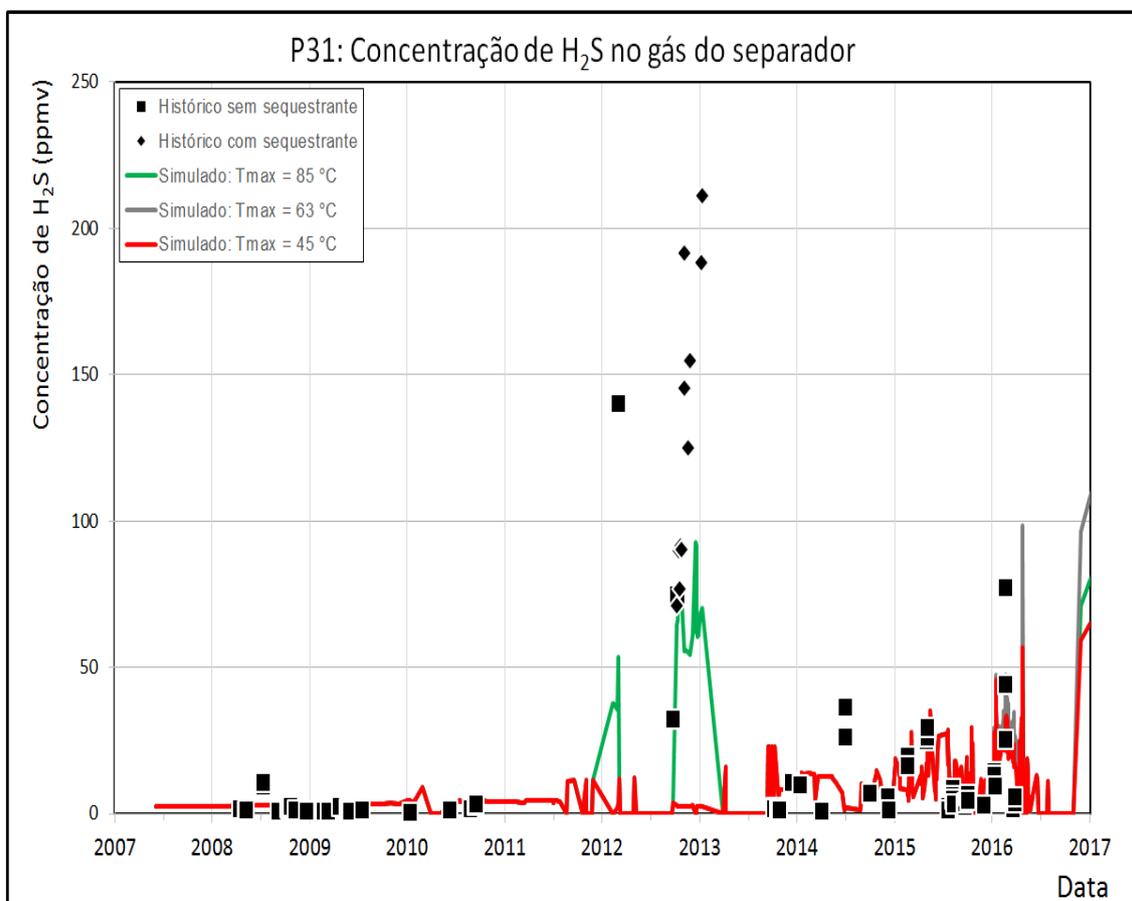


Figura 25: Histórico de concentrações de H₂S do poço P31 e valores obtidos com modelo de simulação ajustado para 3 temperaturas máximas de geração de H₂S.

Foram geradas imagens dos resultados da simulação de um poço que injeta água para o P31 mostrando a região resfriada pela água do mar. Uma dessas imagens é vista na figura 26 que mostra parte do modelo de reservatório estudado ao redor do poço injetor em 2017. O poço injetor está representado por um círculo preto e cada bloco do modelo de simulação tem 100 por 100m e espessura variável. A figura mostra que a área resfriada chega a centenas de metros, podendo ser área de ocorrência de geração de H₂S pelos PRS.

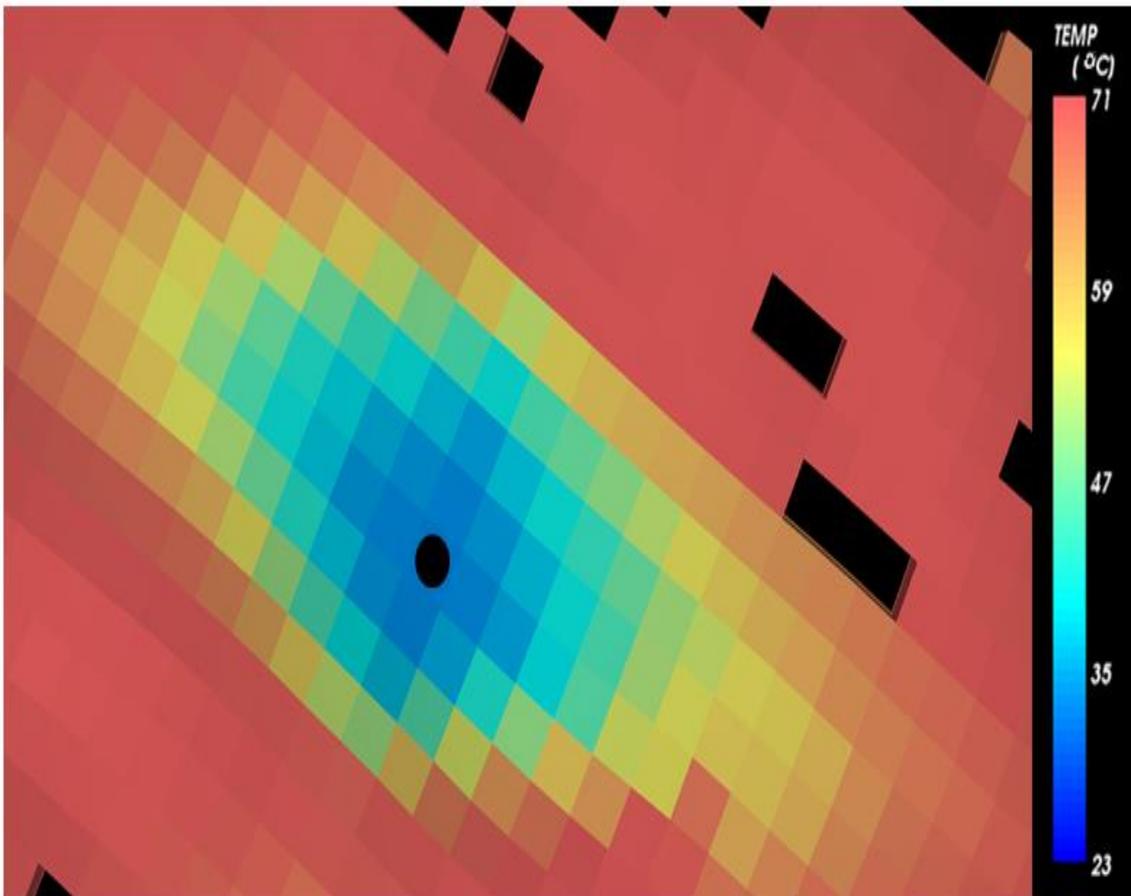


Figura 26: Região resfriada em torno do poço injetor que suporta o P31. O círculo preto indica a posição do poço. Os espaços em preto são regiões não consideradas como reservatório.

A figura 27 mostra as regiões onde ocorre geração de H_2S em 2017 considerando as temperaturas máximas de geração de 45, 63 e 85°C. Na figura 27 pode ser visto que a região de geração de H_2S é maior quando os microrganismos podem gerar H_2S até temperaturas mais altas. No caso de temperatura máxima de geração de 85°C não há restrição espacial de geração de H_2S , já que a maior temperatura do reservatório é em torno de 71°C, sendo a geração de H_2S limitada por outros fatores. Neste caso a limitação foi por geração de H_2S somente nas regiões do reservatório onde já chegou alguma água injetada.

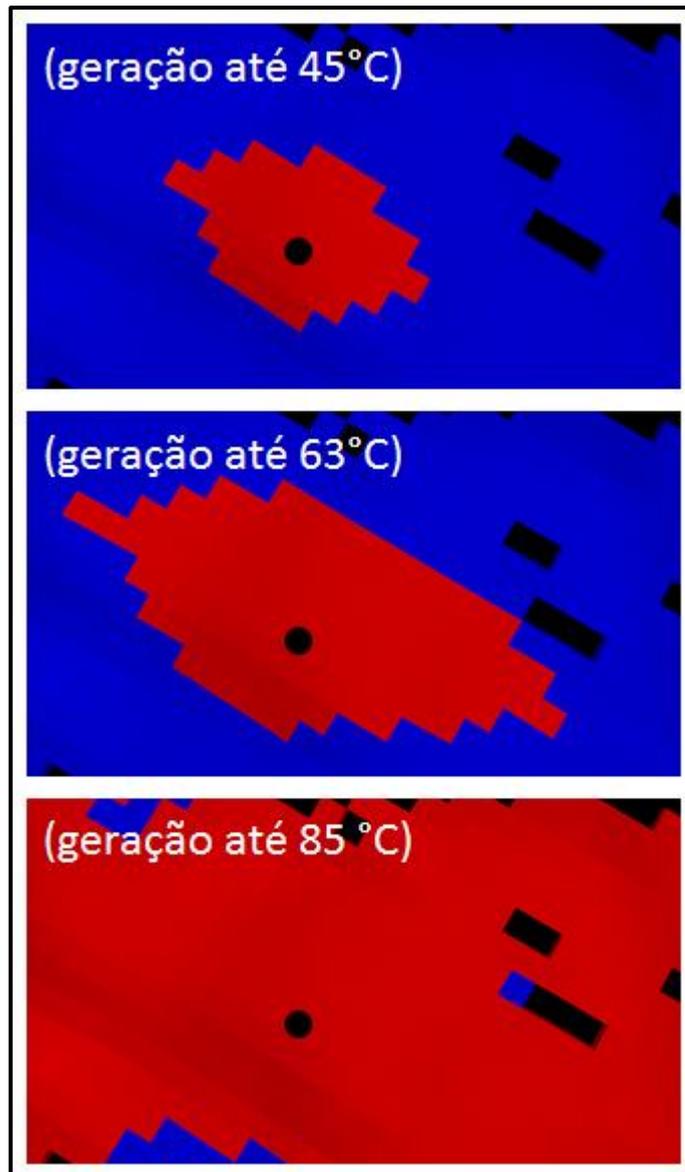


Figura 27: Regiões de geração de H₂S próximas ao poço injetor que suporta o P31, considerando temperaturas máximas de geração de 45, 63 e 85°C respectivamente. Em vermelho está sinalizada a região onde ocorre geração de H₂S ao redor do poço injetor sinalizado pelo círculo preto.

O poço P32 produziu consideráveis concentrações de H₂S antes do seu fechamento em 2012. Reabriu em 2015 apresentando concentrações elevadas de H₂S, como pode ser visto na figura 28 que também mostra os resultados das simulações ajustadas às análises de H₂S do poço 32 realizadas em plataforma.

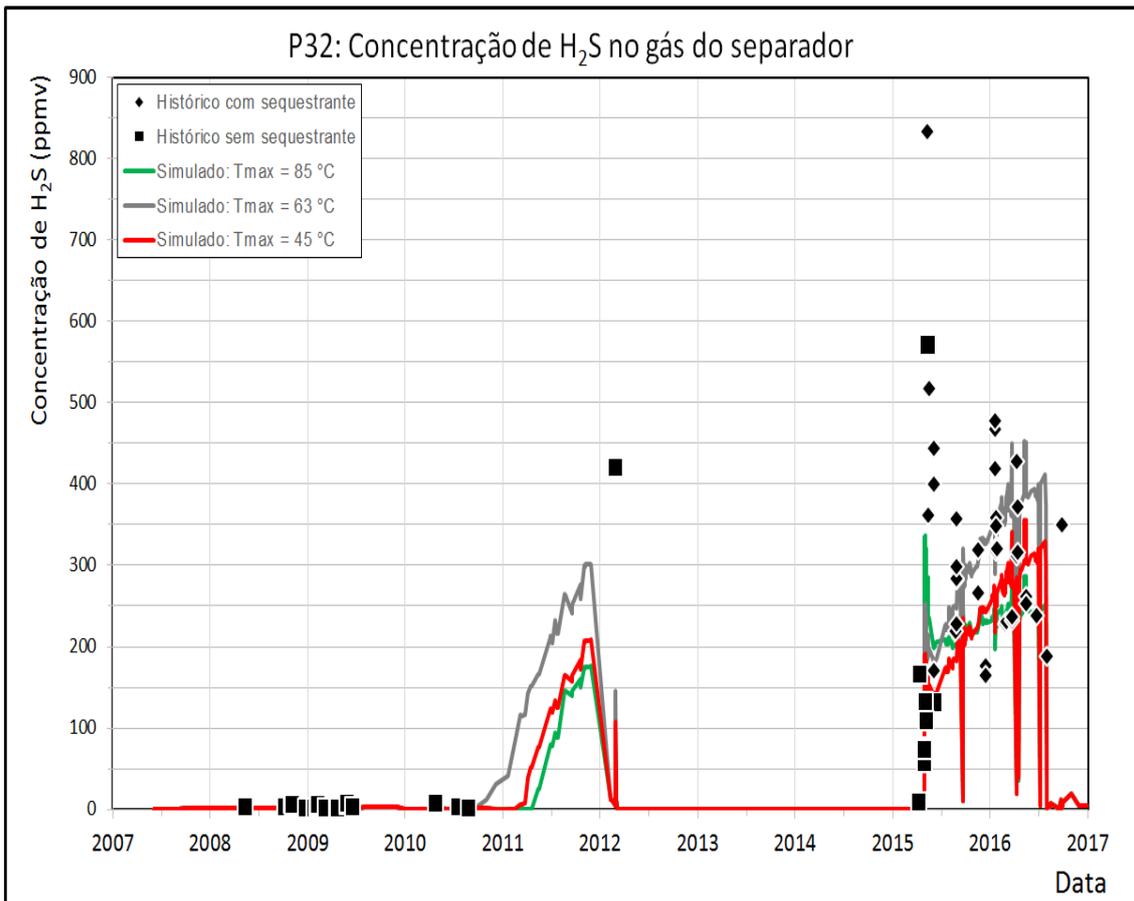


Figura 28: Histórico de concentrações de H_2S do poço P32 e valores obtidos com modelo de simulação ajustado para 3 temperaturas máximas de geração de H_2S .

O poço P33 é o poço acidulado com menor produção acumulada de água deste reservatório e como pode ser visto na figura 29, tem teores de H_2S que aumentaram a partir de 2012 e alcançaram picos de mais de 75 ppmv. Neste gráfico foram plotados valores de H_2S obtidos de análises na plataforma e os obtidos através de cálculos considerando eficiência do sequestrante utilizado e seu consumo. A figura 29 também mostra os resultados das simulações mais bem ajustadas às análises de H_2S do poço P33 realizadas em plataforma.

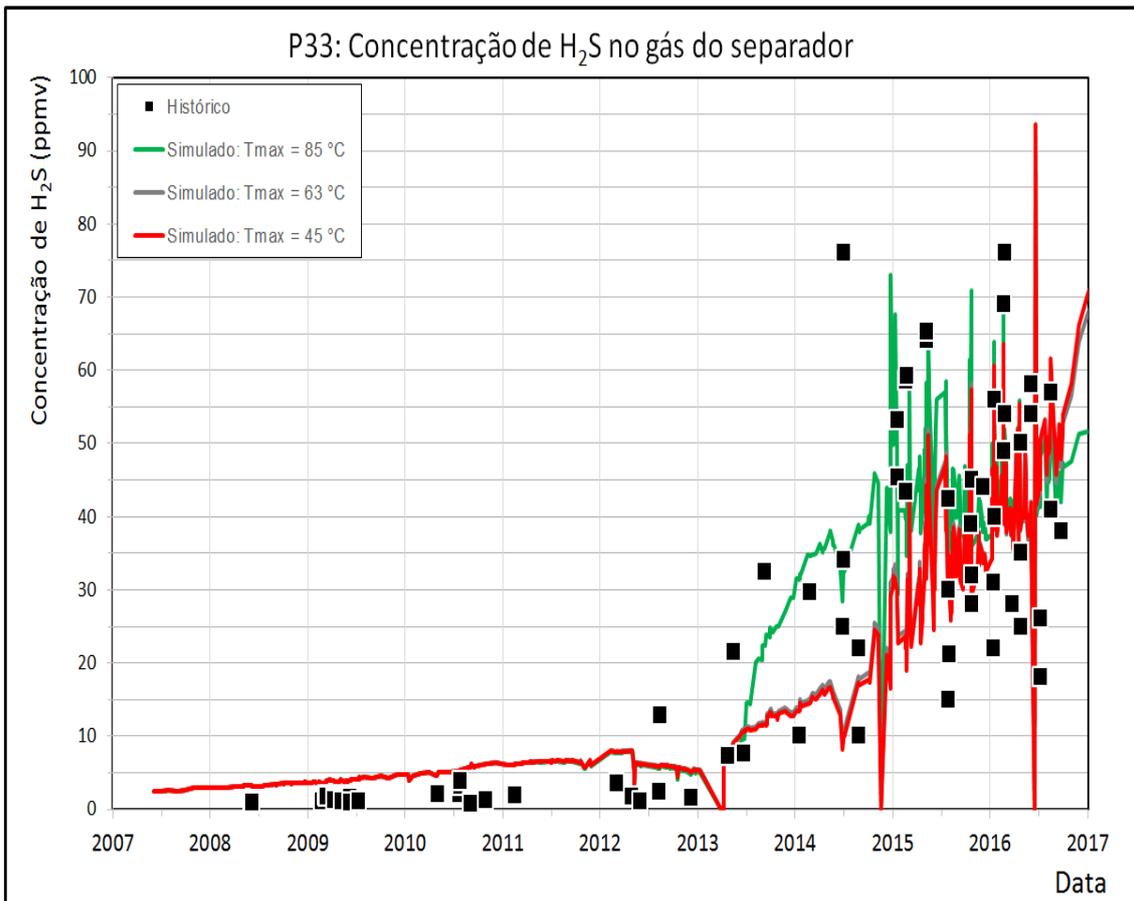


Figura 29: Histórico de concentrações de H_2S do poço P33 e valores obtidos com modelo de simulação ajustado para 3 temperaturas máximas de geração de H_2S .

Além dos resultados de produção de H_2S , o resultado de concentração de sulfato produzido nas simulações também é importante, já que os PRS consomem o sulfato.

O poço P34 já produziu concentrações de H_2S no gás que chegaram a centenas de ppmv no gás pode ser visto na figura 30. Neste gráfico foram plotados valores de H_2S obtidos de análises na plataforma e os obtidos através de cálculos considerando eficiência do sequestrante utilizado e seu consumo e os resultados das simulações mais bem ajustadas às análises de H_2S do poço P34 realizadas em plataforma.

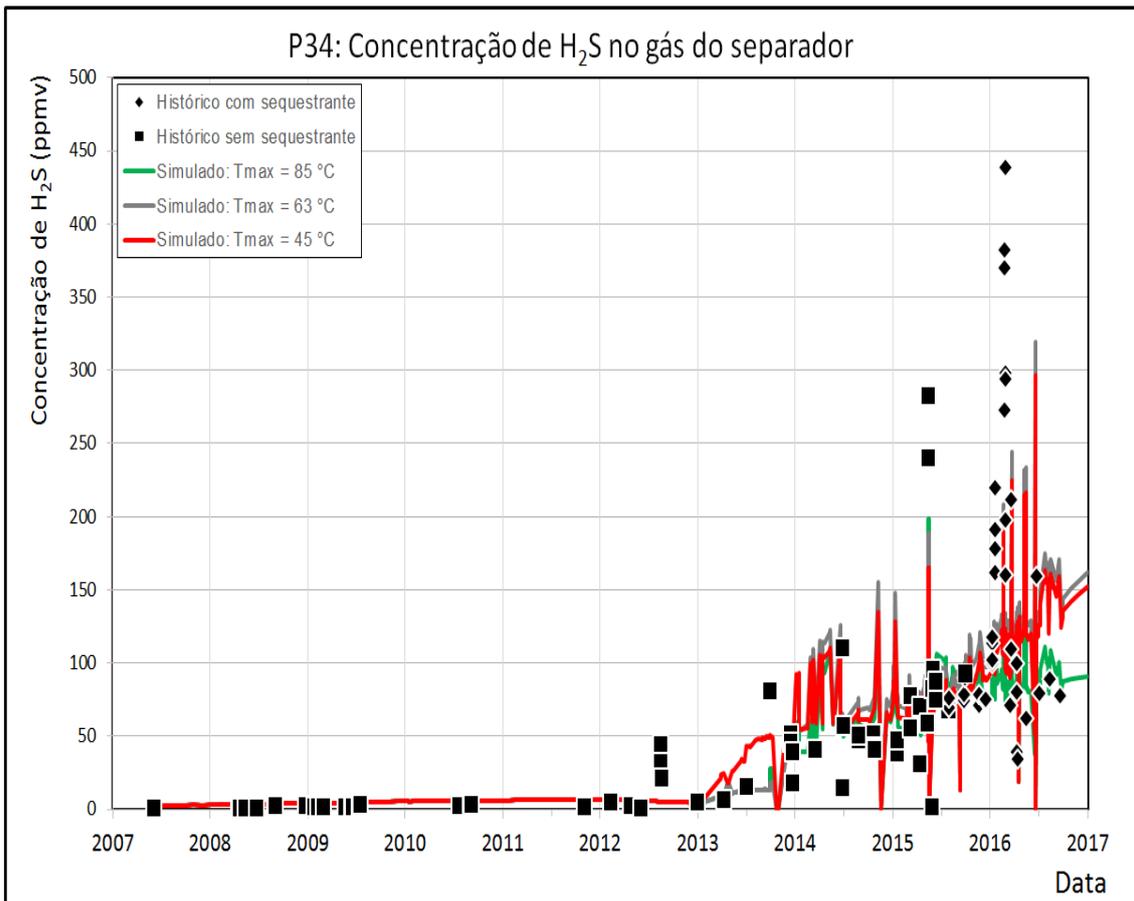


Figura 30: Histórico de concentrações de H₂S do poço P34 e valores obtidos com modelo de simulação ajustado para 3 temperaturas máximas de geração de H₂S.

O poço P45 tem teores de H₂S que aumentaram a partir de 2012 e alcançaram picos maiores que 50 ppmv como pode ser visto na figura 31 que também mostra os resultados das simulações mais bem ajustadas às análises de H₂S do poço P45.

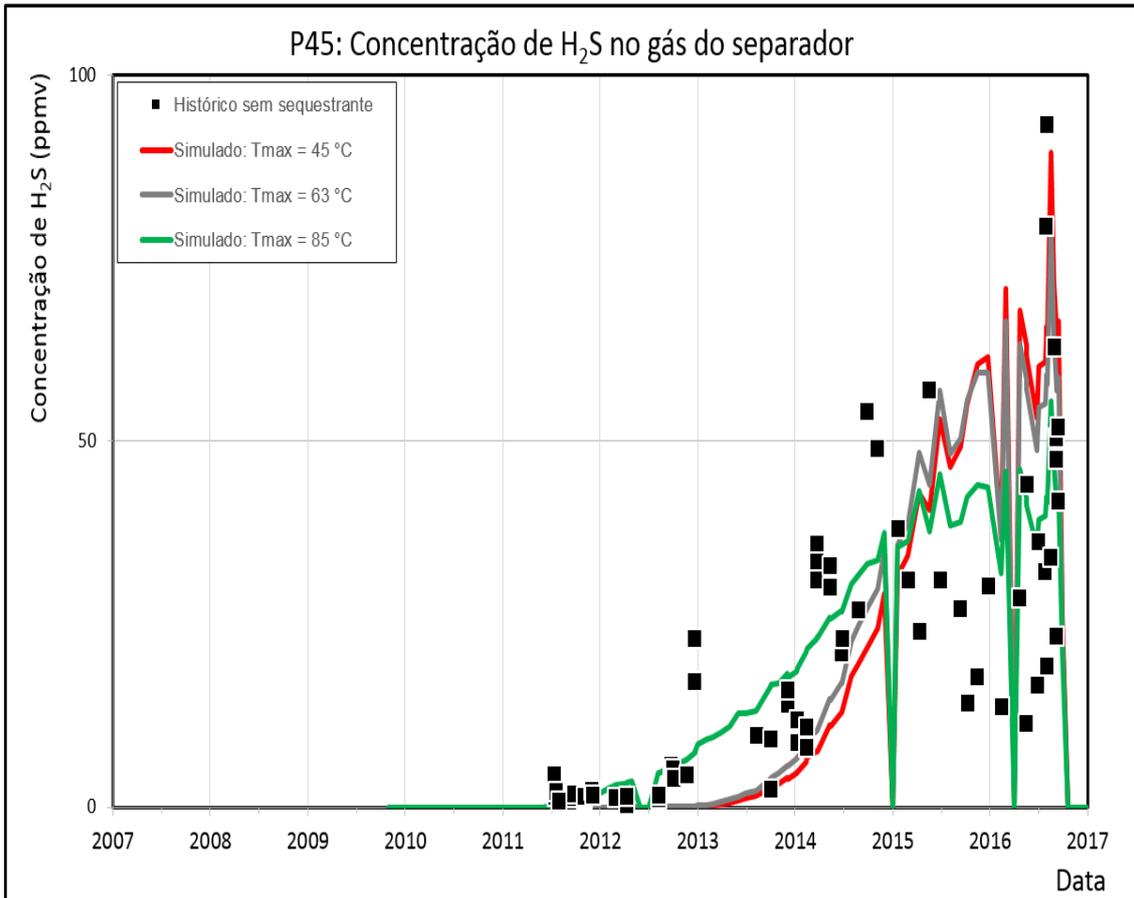


Figura 31: Histórico de concentrações de H₂S do poço P45 e valores obtidos com modelo de simulação ajustado para 3 temperaturas máximas de geração de H₂S.

4.4. Avaliação do consumo de sulfato

Além dos resultados de produção de H₂S, o resultado de concentração de sulfato produzido nas simulações também é importante, já que os PRS consomem o sulfato.

Cada uma das curvas ajustadas para os poços gerou uma curva de concentração de sulfato na água produzida de acordo com seu consumo. As figuras de 32 a 38 mostram as concentrações de sulfato na água produzida dos poços obtidas com os modelos ajustados, comparadas com as concentrações de sulfato obtidas para a simulação sem geração de H₂S e sem consumo de sulfato. Nos períodos de tempo em que os poços estiveram fechados, a concentração de sulfato é plotada com valor igual a zero.

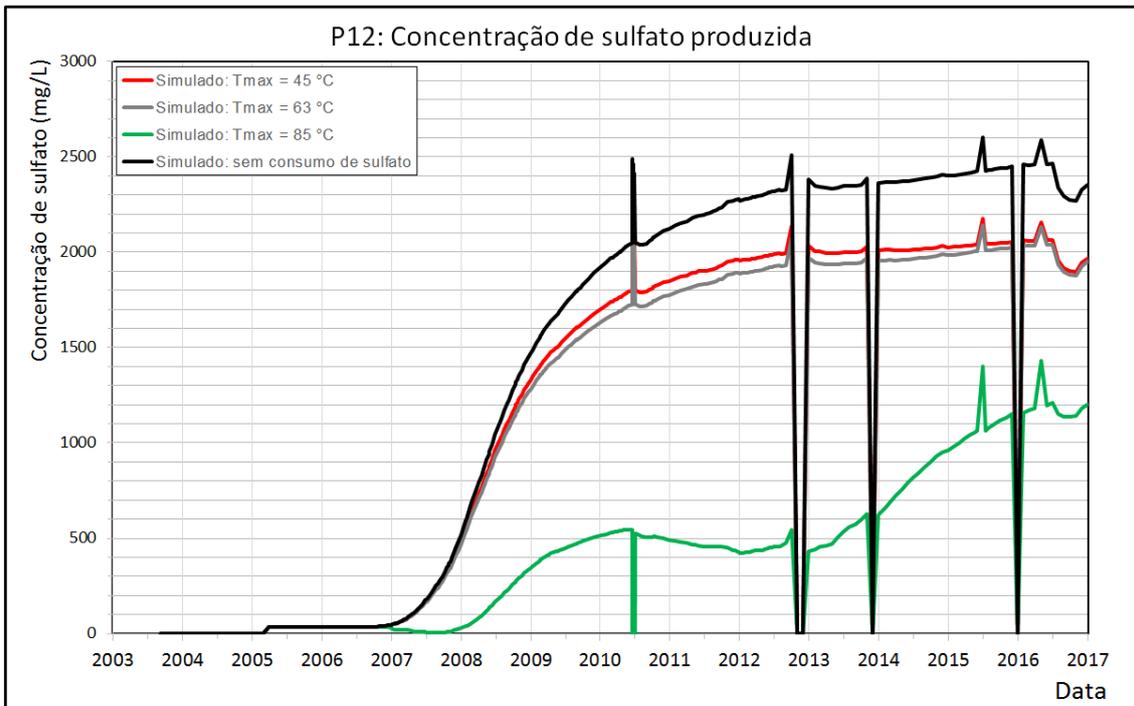


Figura 32: Concentrações de sulfato produzidas pelo poço P12 obtidas com modelo de simulação com 3 temperaturas máximas de geração de H_2S : 45, 63 e 85°C.

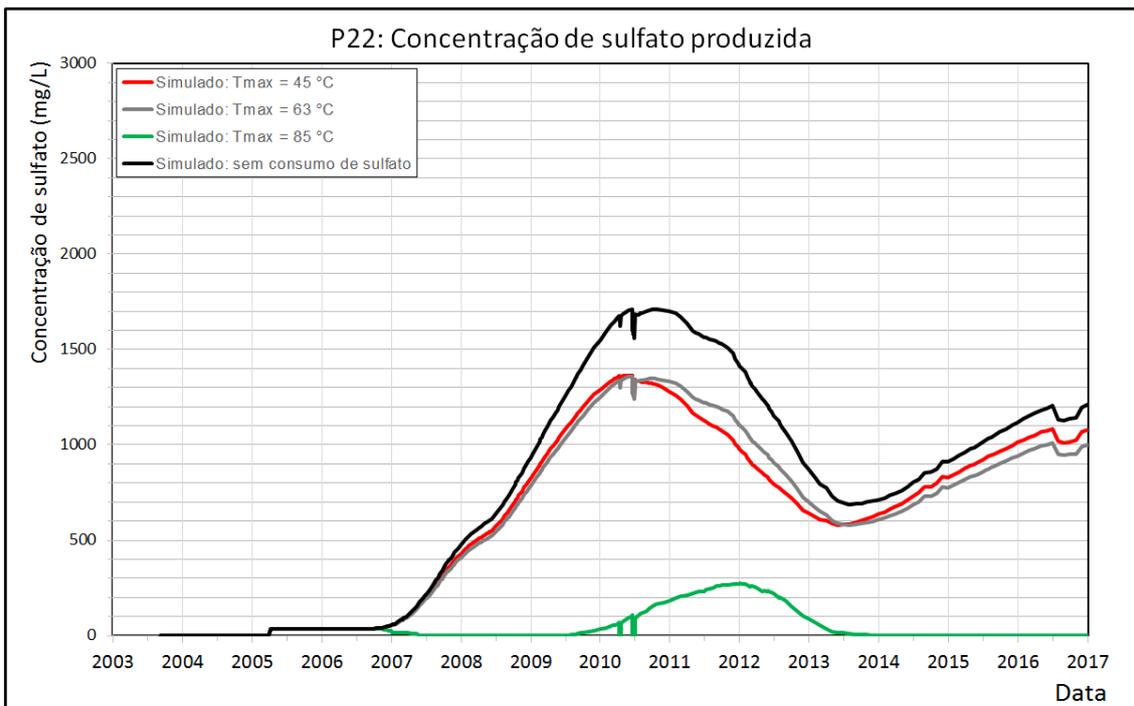


Figura 33: Concentrações de sulfato produzidas obtidas para o poço P22 com modelo de simulação com 3 temperaturas máximas de geração de H_2S : 45, 63 e 85°C.

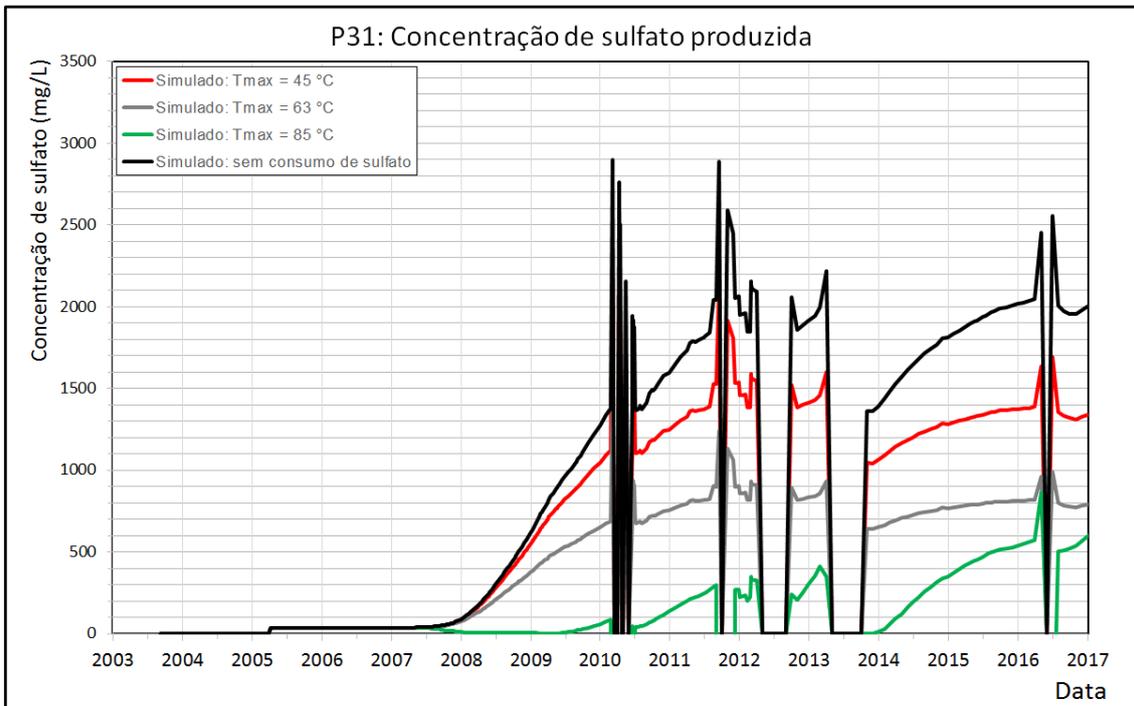


Figura 34: Concentrações de sulfato produzidas obtidas para o poço P31 com modelo de simulação com 3 temperaturas máximas de geração de H_2S : 45, 63 e 85°C.

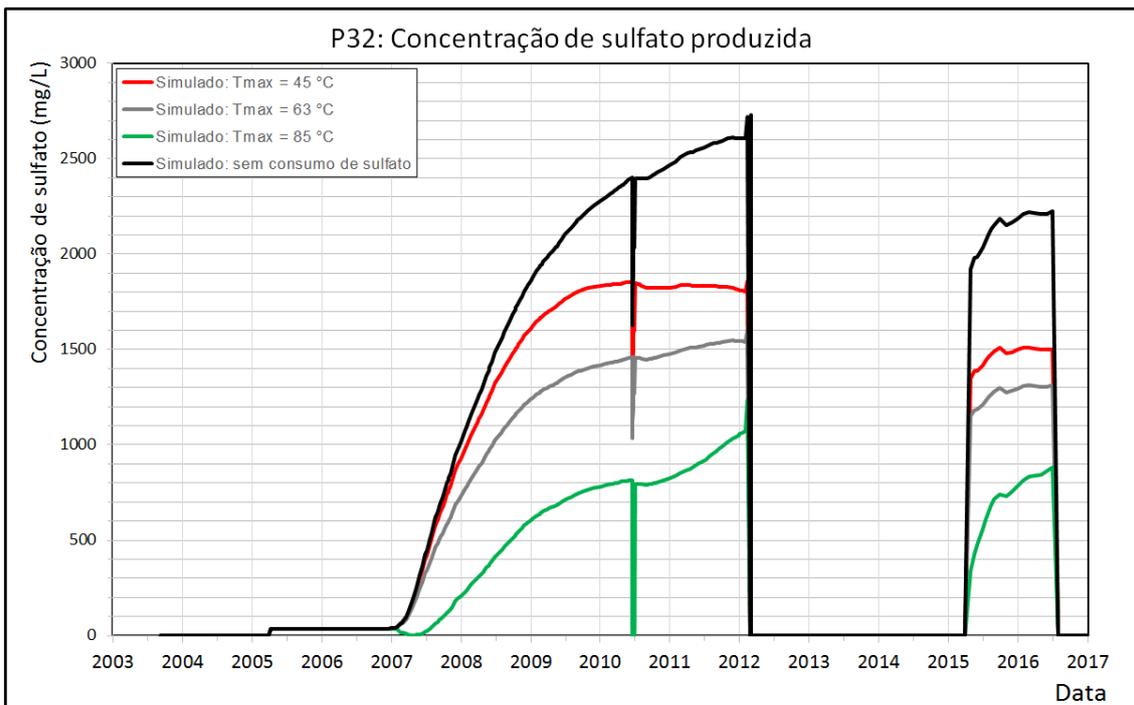


Figura 35: Concentrações de sulfato produzidas obtidas para o poço P32 com modelo de simulação com 3 temperaturas máximas de geração de H_2S : 45, 63 e 85°C.

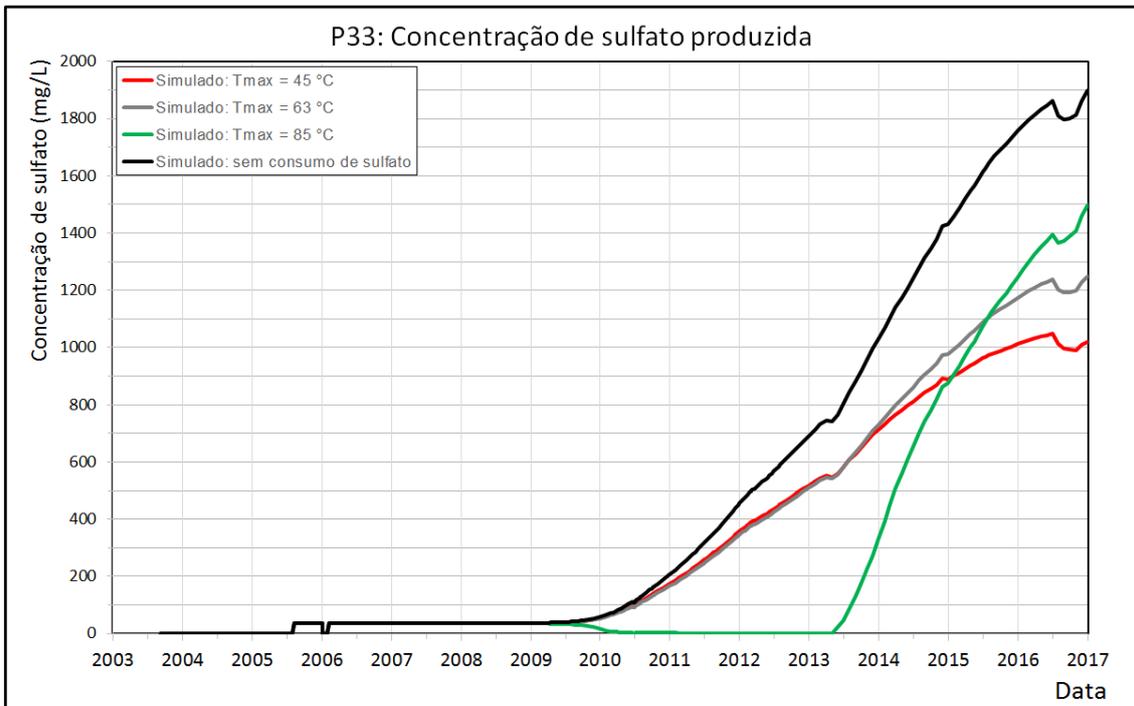


Figura 36: Concentrações de sulfato produzidas obtidas para o poço P33 com modelo de simulação com 3 temperaturas máximas de geração de H_2S : 45, 63 e 85°C.

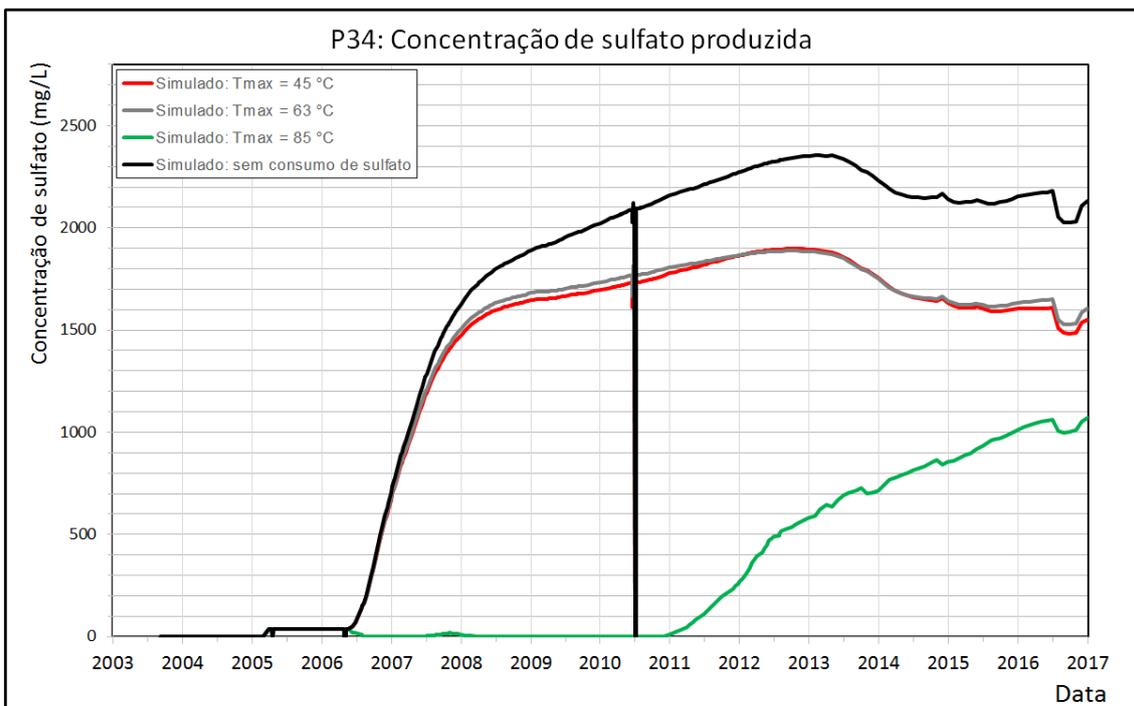


Figura 37: Concentrações de sulfato produzidas obtidas para o poço P34 com modelo de simulação com 3 temperaturas máximas de geração de H_2S : 45, 63 e 85°C.

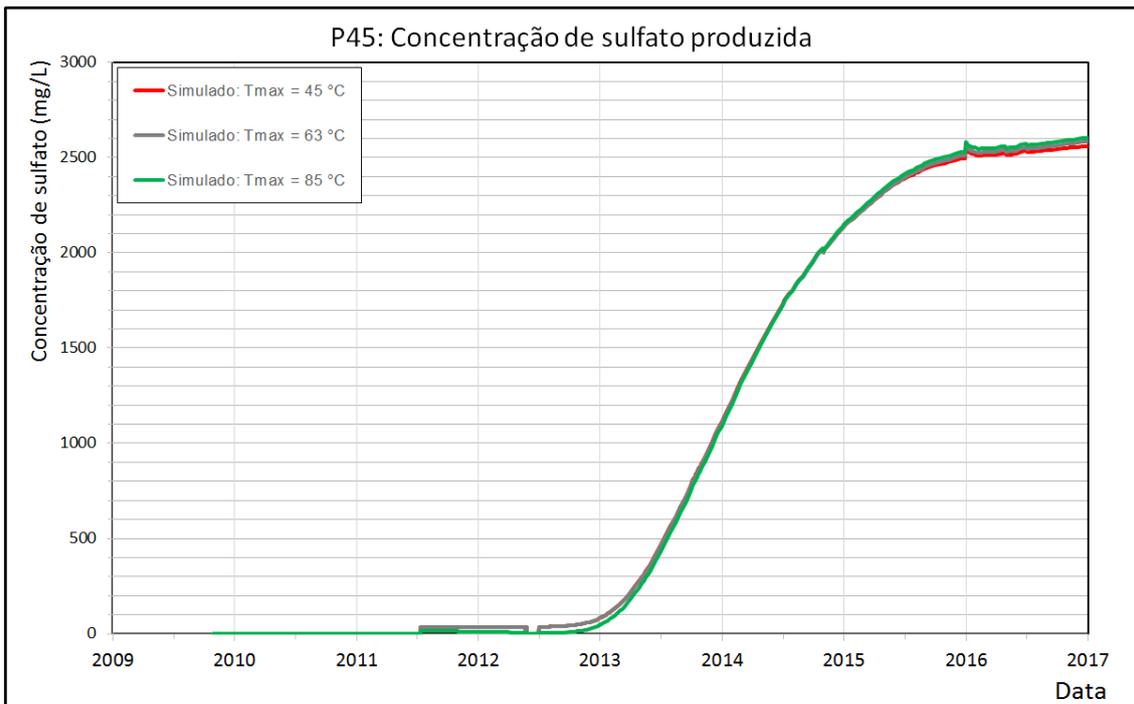


Figura 38: Concentrações de sulfato produzidas obtidas para o poço P45 com modelo de simulação com 3 temperaturas máximas de geração de H_2S : 45, 63 e 85°C.

Essas curvas foram comparadas com o caso simulado sem consumo de sulfato e também com as análises químicas de campo (dados não mostrados).

Os ajustes considerando temperatura máxima de geração de H_2S de 85°C mostraram alto consumo de sulfato, chegando a concentração de sulfato a valores muito abaixo dos observados no campo, que em nenhum dos poços do campo chega a zero em nenhuma data analisada. Com base nesse comportamento todos os ajustes considerando temperatura máxima de geração de H_2S foram descartados e não serão considerados nas etapas posteriores deste estudo (curvas verdes das figuras de 32 a 38).

4.5. Estudo dos tipos de água produzida

Os resultados da simulação de acidulação biogênica foram analisados em conjunto com os resultados das simulações das frações e quantidades de cada tipo de água produzida pelos poços para melhorar o entendimento do ocorrido no campo.

Neste estudo foram separadas as águas em: água de formação, água de injeção que não recebeu nitrato, e água de injeção que recebeu nitrato. A água de formação consiste na água que estava no reservatório antes do início da sua vida produtiva. A água de injeção que não recebeu nitrato é proveniente de injeção em anos anteriores ao início de tratamento com nitrato. As análises químicas realizadas na água produzida mostram que todo o nitrato injetado é consumido no reservatório. Como todo o nitrato foi consumido no reservatório, a “água de injeção com nitrato” quando produzida não tem concentração considerável de nitrato.

O efeito de redução de concentração de H_2S deve iniciar algum tempo após a chegada da água injetada com o nitrato aos poços produtores. O nitrato é consumido pelas BRN no caminho dos fluidos no interior do reservatório, dos poços injetores aos produtores.

A seguir são mostrados os resultados do estudo de simulação de tipos de águas produzidas para os 7 poços do campo estudados.

O poço produtor P12 é atualmente o poço de maior produção de água acumulada do campo. Os resultados da simulação apontam para uma produção atual de mais de 50% de água tratada com nitrato, como pode ser visto na figura 39.

Na figura 39 já é possível ver decréscimo das concentrações de H_2S produzidas pelo poço P12 em 2016, provavelmente efeito da chegada de crescentes quantidades de água tratada com nitrato no poço, como pode ser visto na linha tracejada da figura 39 e na área verde da figura 40.

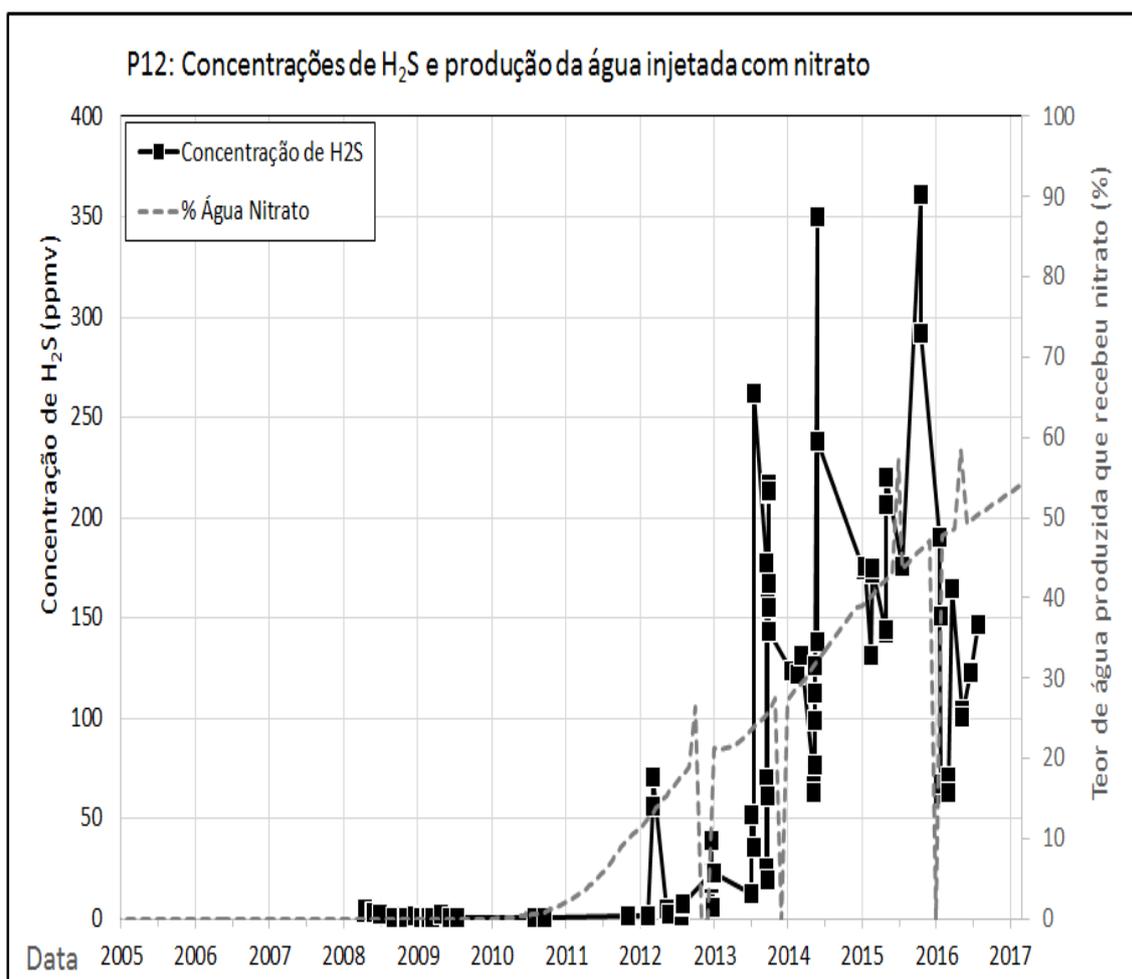


Figura 39: Concentrações de H_2S no gás produzido pelo poço P12 e resultado de simulação da produção de água que recebeu nitrato. Os quadrados em preto representam a produção de H_2S histórica do poço e a curva tracejada em cinza representa o teor de água tratada com nitrato na água produzida.

A figura 40 mostra o resultado da simulação de tipos de água produzidos pelo poço P12.

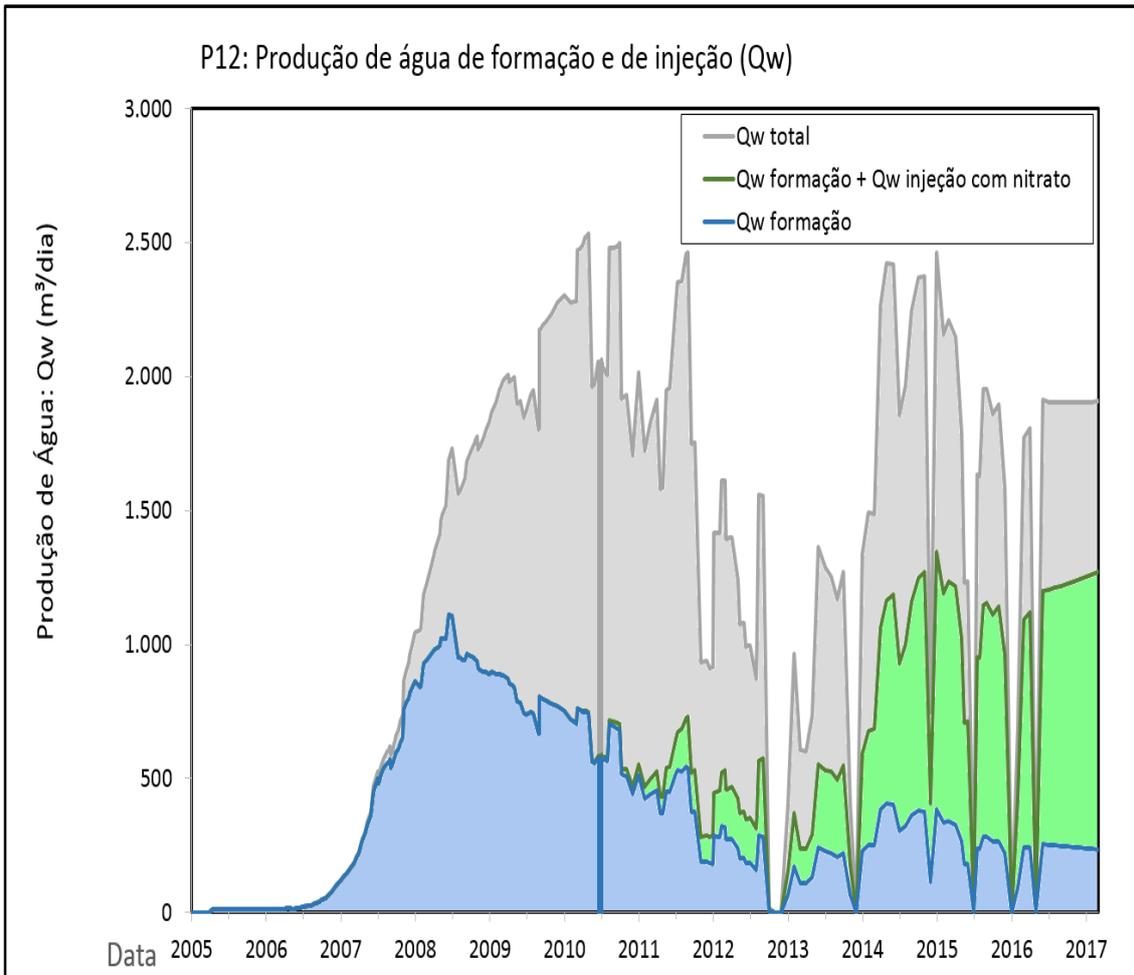


Figura 40: Resultado da simulação de tipos de água injetada produzidos pelo poço P12. A área azul representa a produção de água de formação, a área cinza, a produção de água injetada antes do início da injeção de nitrato e a área verde representa a produção de água injetada com nitrato.

Ao contrário do poço P12, o poço P22 tem ainda tem modesta produção de água tratada com nitrato, como pode ser visto na linha tracejada da figura 41 e na área verde da figura 42.

O poço P22 teve picos de produção de H_2S em 2015 e início de 2016. Em 2016 foi observada redução dos teores de H_2S deste poço, que pelo perfil de produção de água resultado da simulação, não deve ser efeito do tratamento com nitrato.

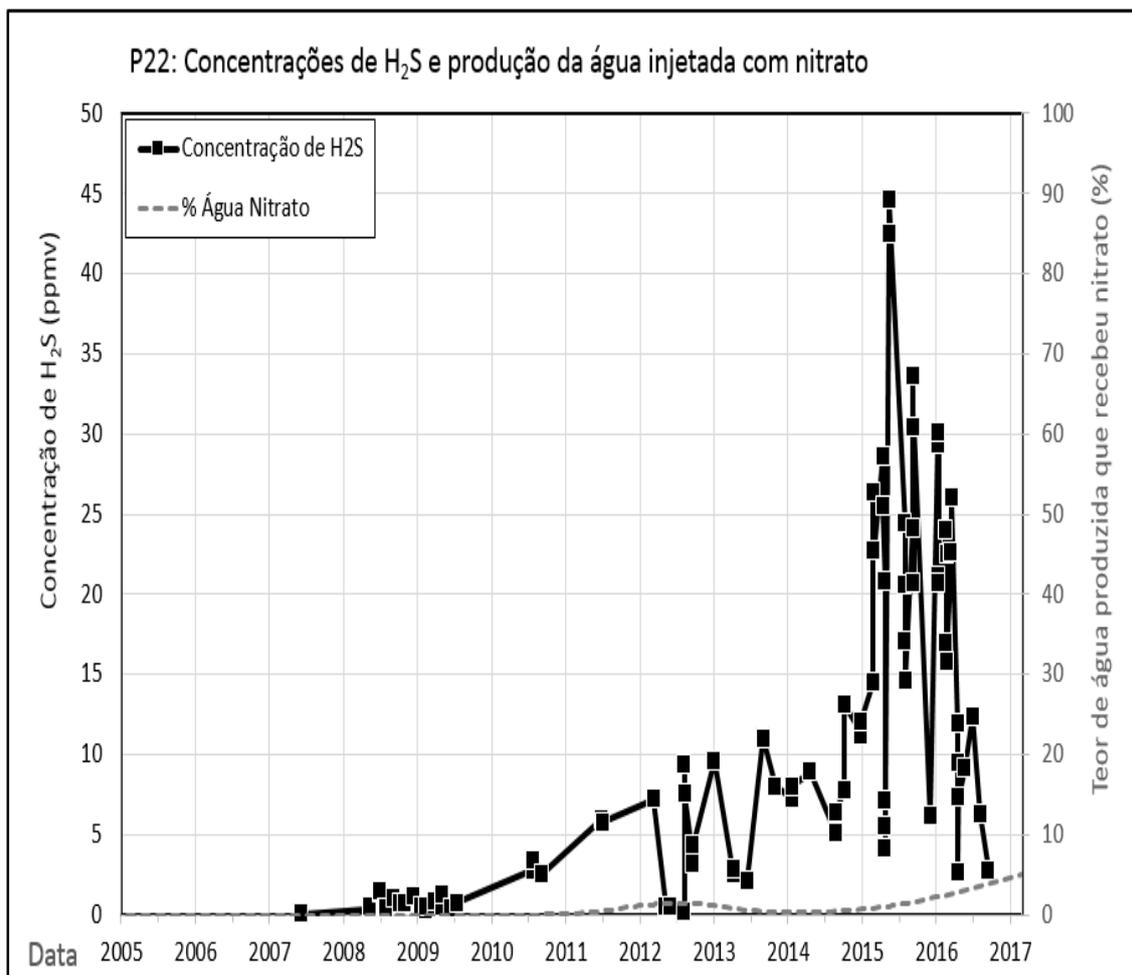


Figura 41: Concentrações de H_2S no gás produzido pelo poço P22 e resultado de simulação da produção de água que recebeu nitrato. Os quadrados em preto representam a produção de H_2S histórica do poço e a curva tracejada em cinza representa o teor de água tratada com nitrato na água produzida.

Com base no resultado da simulação de tipos de água para esse poço, visto nas figuras 41 e 42, pode-se dizer que este poço pode ter comportamento de crescimento de concentração produzida de H_2S até que concentrações mais altas de água que recebeu nitrato sejam produzidas.

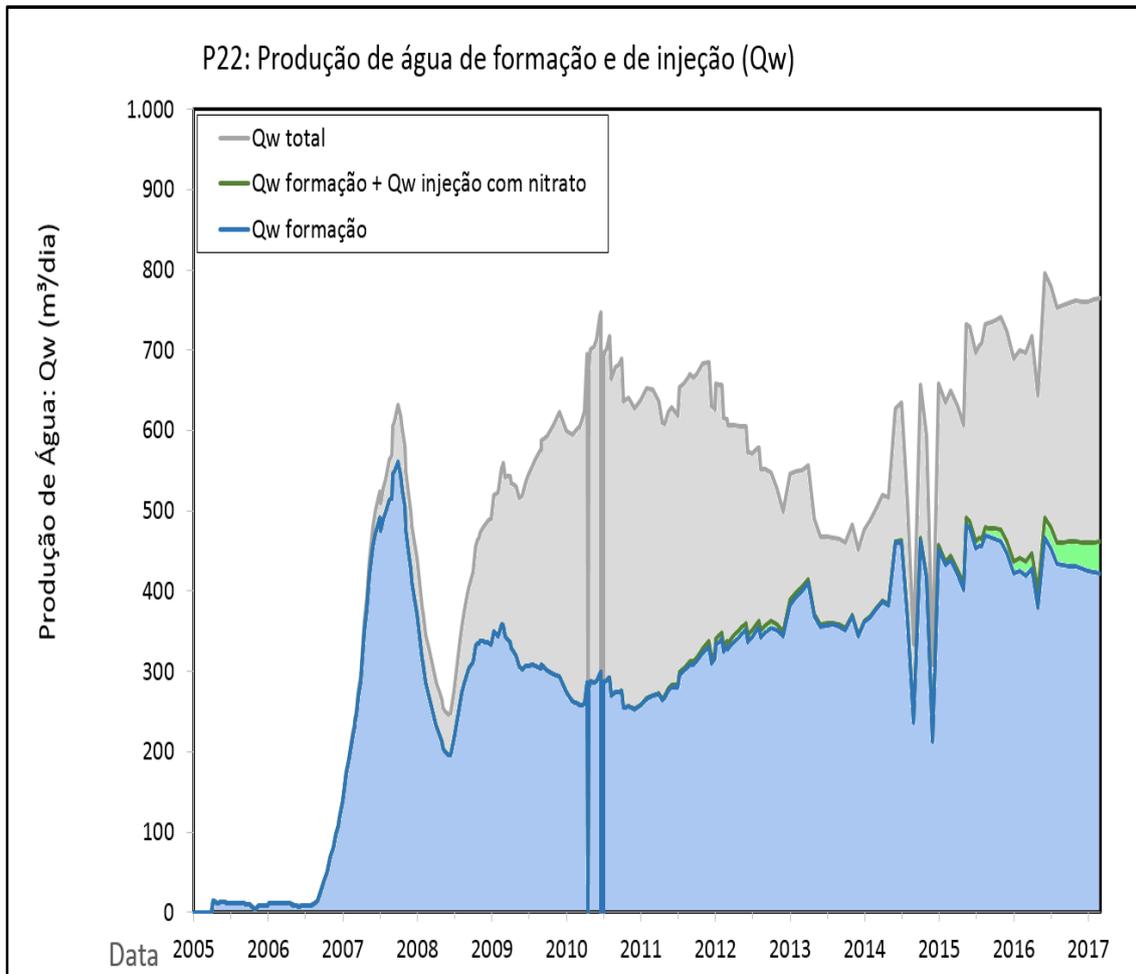


Figura 42: Resultado da simulação de tipos de água injetada produzidos pelo poço P22. A área azul representa a produção de água de formação, a área cinza, a produção de água injetada antes do início da injeção de nitrato e a área verde representa a produção de água injetada com nitrato.

O poço P31 teve uma redução da concentração de sulfeto produzida em 2013, quando teve parte de seu intervalo aberto ao fluxo fechado (interface poço-reservatório). Além do fechamento de parte do intervalo aberto do poço P31 em 2013, o efeito do nitrato também pode ter colaborado para essa redução, já que com base na simulação, mais de 30% da água produzida é água que recebeu o tratamento com nitrato, como pode ser visto nas figuras 43 e 44.

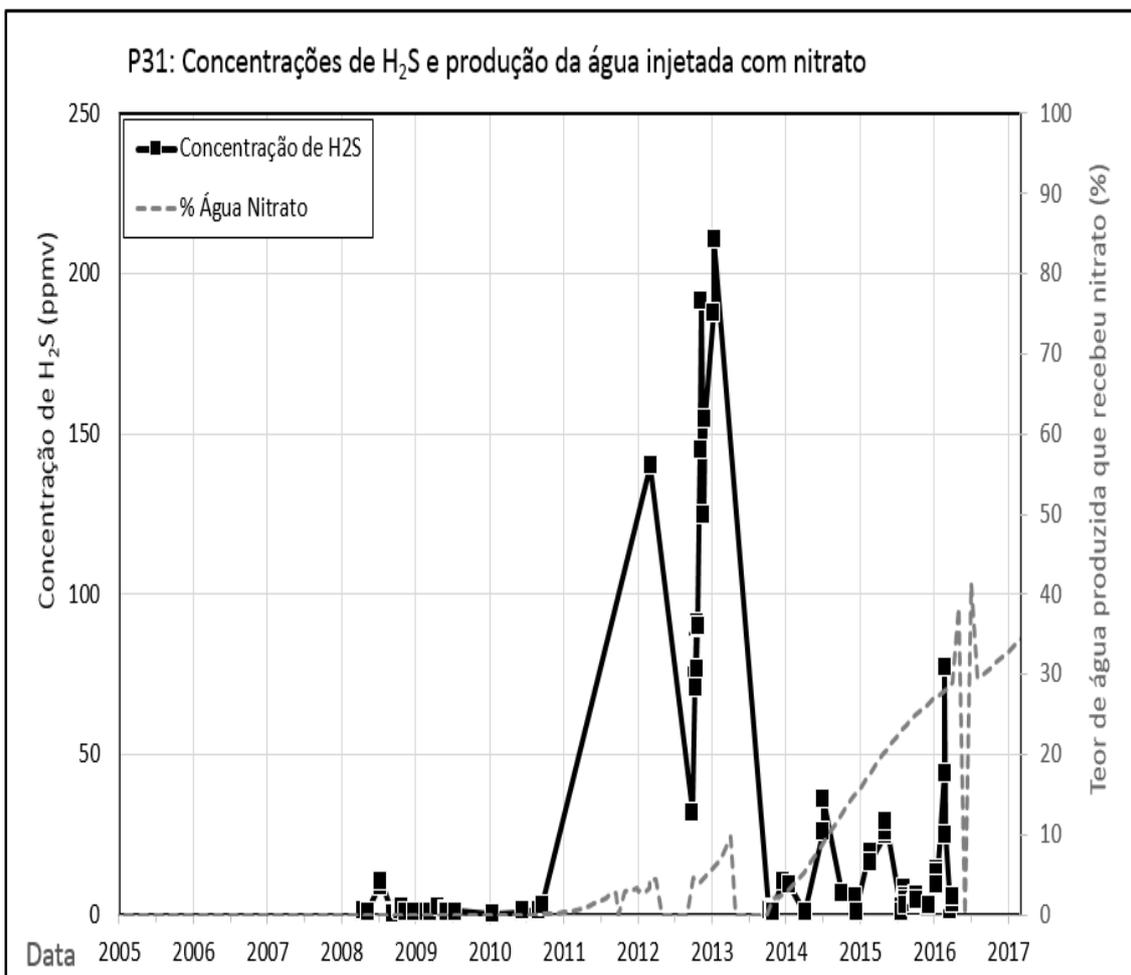


Figura 43: Concentrações de H₂S no gás produzido pelo poço P31 e resultado de simulação da produção de água que recebeu nitrato. Os quadrados em preto representam a produção de H₂S histórica do poço e a curva tracejada em cinza representa o teor de água tratada com nitrato na água produzida.

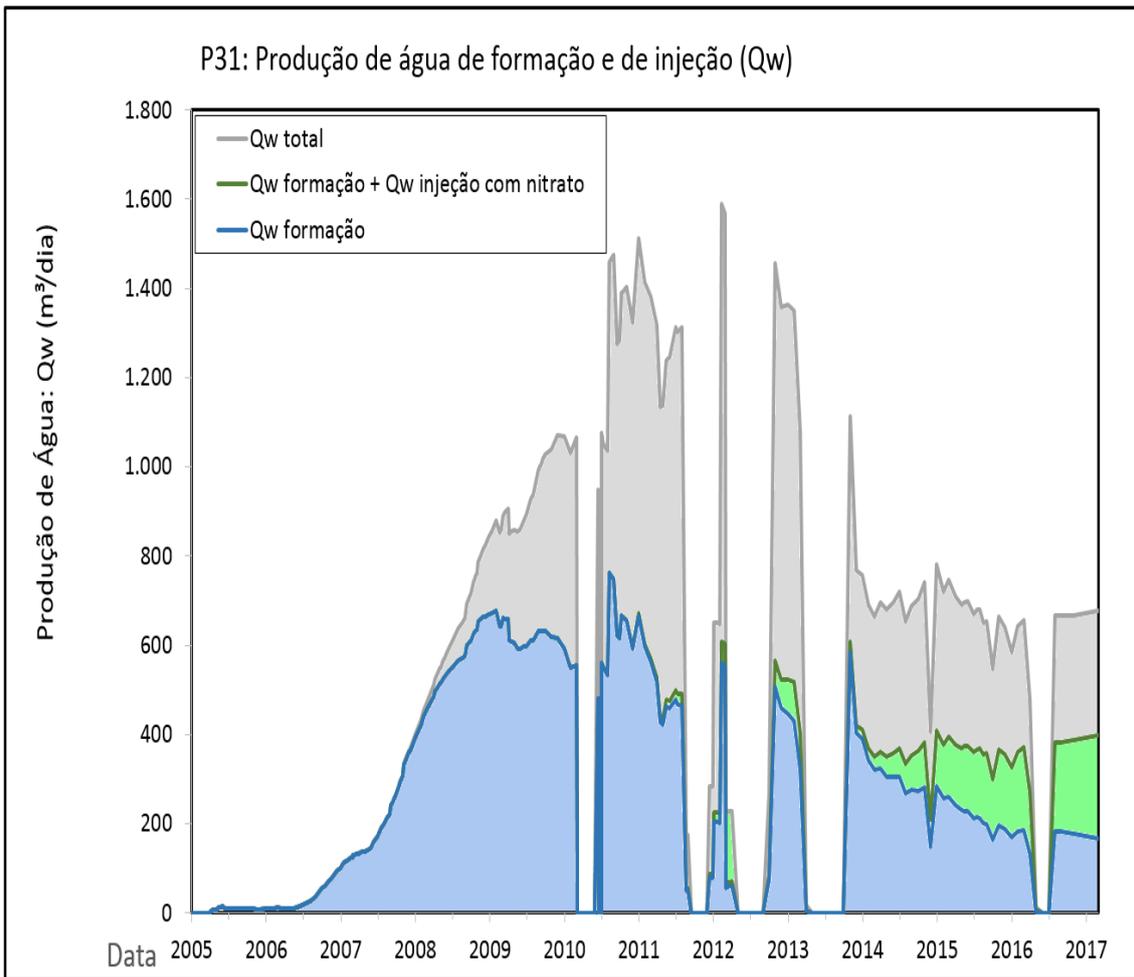


Figura 44: Resultado da simulação de tipos de água injetada produzidos pelo poço P31. A área azul representa a produção de água de formação, a área cinza, a produção de água injetada antes do início da injeção de nitrato e a área verde representa a produção de água injetada com nitrato.

O poço P32 é o segundo poço de maior produção acumulada de água do campo. Com base no resultado da simulação de tipos de água, espera-se um pequeno efeito de diminuição de concentração de H₂S ou nenhum efeito nesse poço ainda, já que apenas em torno de 20% da água produzida é água que recebeu o tratamento com nitrato, como pode ser verificado nas figuras 45 e 46.

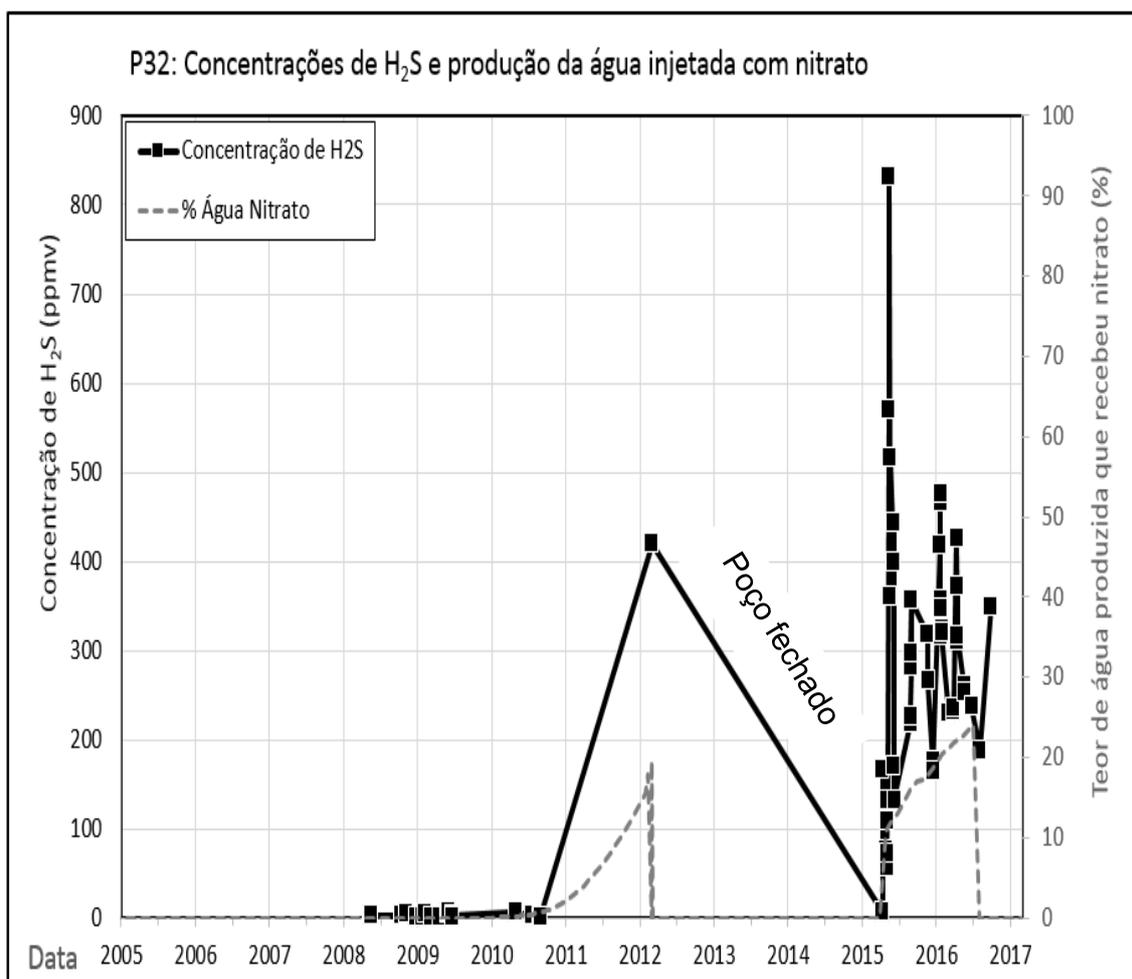


Figura 45: Concentrações de H₂S no gás produzido pelo poço P32 e resultado de simulação da produção de água que recebeu nitrato. Os quadrados em preto representam a produção de H₂S histórica do poço e a curva tracejada em cinza representa o teor de água tratada com nitrato na água produzida.

O poço P32 pode ter aumento de H_2S ainda por algum tempo, até que fração maior de água tratada com nitrato seja produzida.

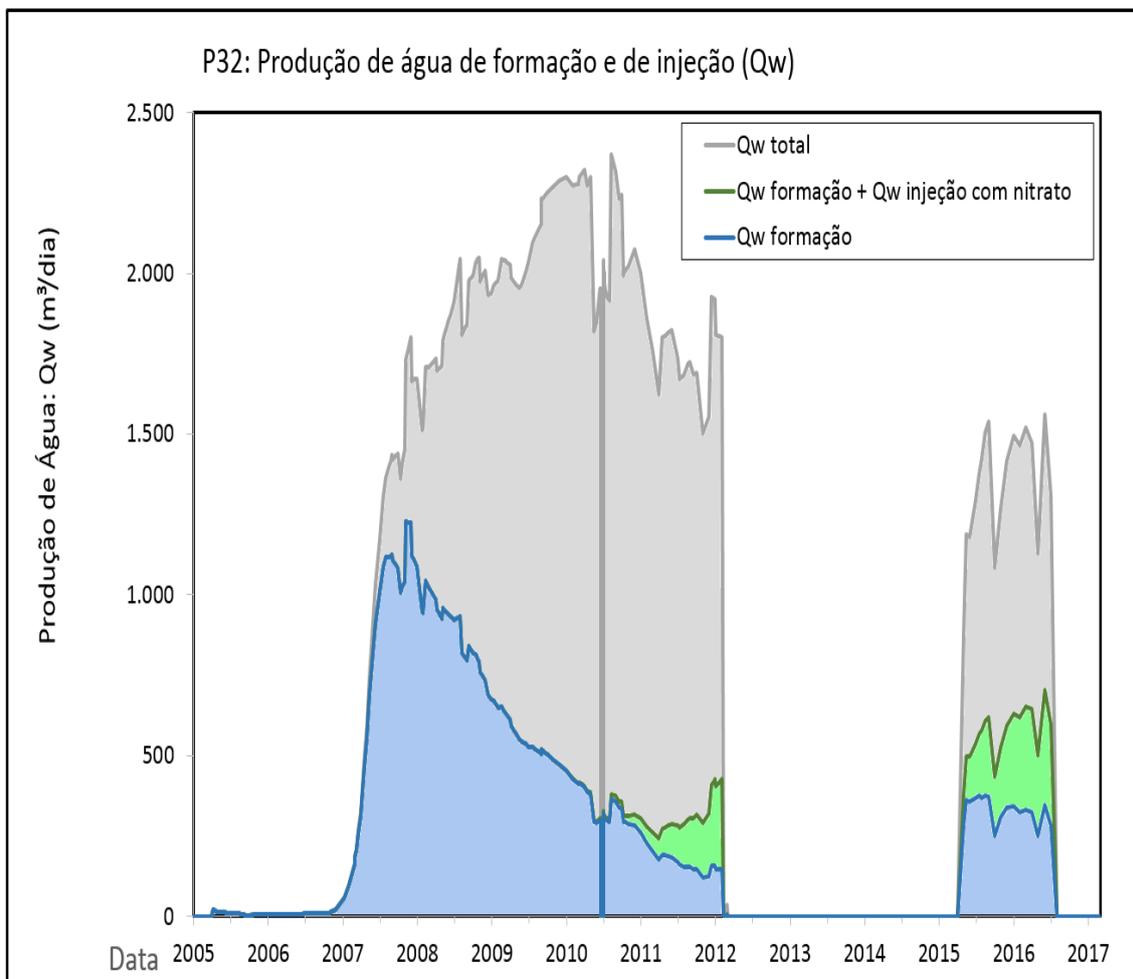


Figura 46: Resultado da simulação de tipos de água injetada produzidos pelo poço P32. A área azul representa a produção de água de formação, a área cinza, a produção de água injetada antes do início da injeção de nitrato e a área verde representa a produção de água injetada com nitrato.

O poço P33 ainda produz pouca água injetada com nitrato, como é mostrado nas figuras 47 e 48, e é, portanto, esperado que as concentrações de H₂S deste poço ainda continuem subindo até que o poço produza quantidades maiores de água tratada com nitrato.

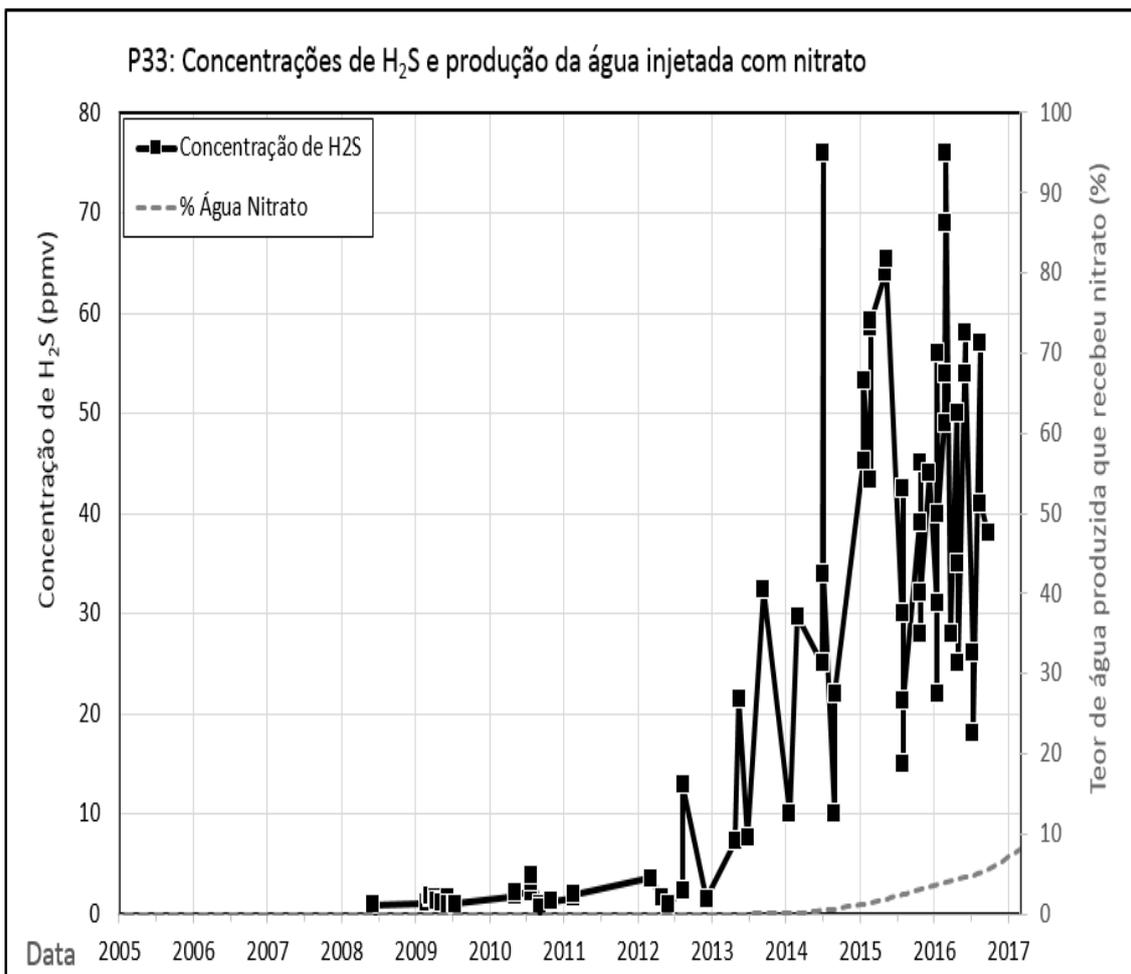


Figura 47: Concentrações de H₂S no gás produzido pelo poço P33 e resultado de simulação da produção de água que recebeu nitrato. Os quadrados em preto representam a produção de H₂S histórica do poço e a curva tracejada em cinza representa o teor de água tratada com nitrato na água produzida.

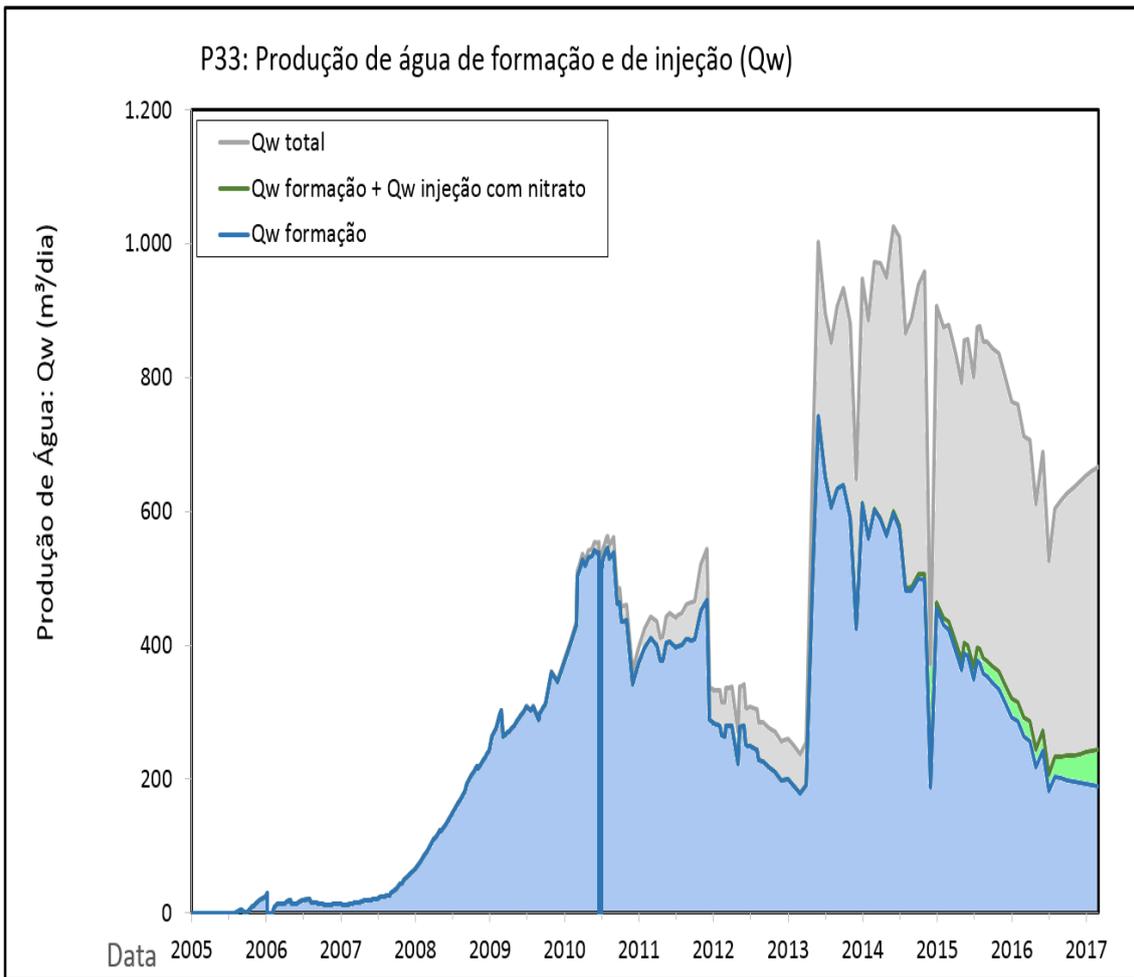


Figura 48: Resultado da simulação de tipos de água injetada produzidos pelo poço P33. A área azul representa a produção de água de formação, a área cinza, a produção de água injetada antes do início da injeção de nitrato e a área verde representa a produção de água injetada com nitrato.

O poço P34 já produz quantidade considerável de água injetada com nitrato (> 40%) como pode ser visto nas figuras 49 e 50.

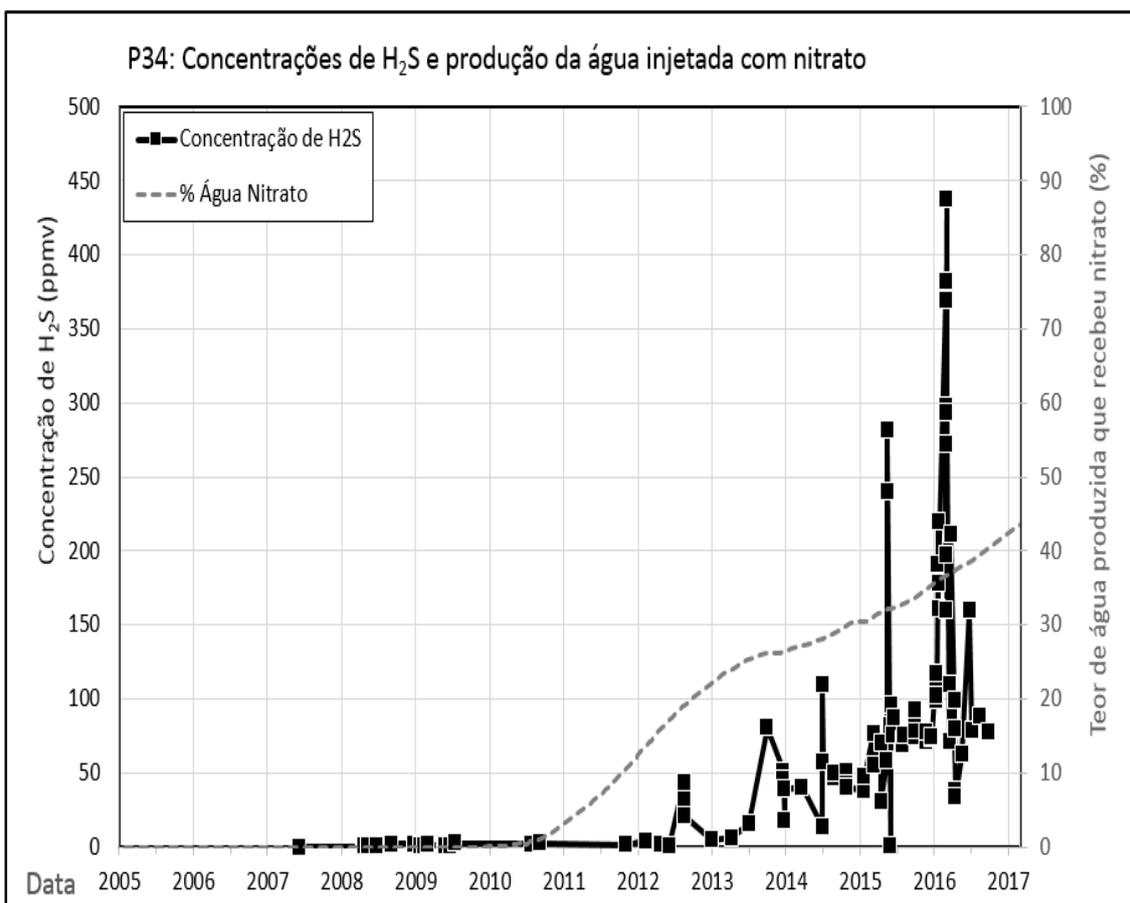


Figura 49: Concentrações de H₂S no gás produzido pelo poço P34 e resultado de simulação da produção de água que recebeu nitrato. Os quadrados em preto representam a produção de H₂S histórica do poço e a curva tracejada em cinza representa o teor de água tratada com nitrato na água produzida.

Esse poço deve ser observado como potencial para já estar sofrendo algum efeito da injeção de nitrato, ou como candidato a ter alguma redução de concentração de H₂S produzida em breve.

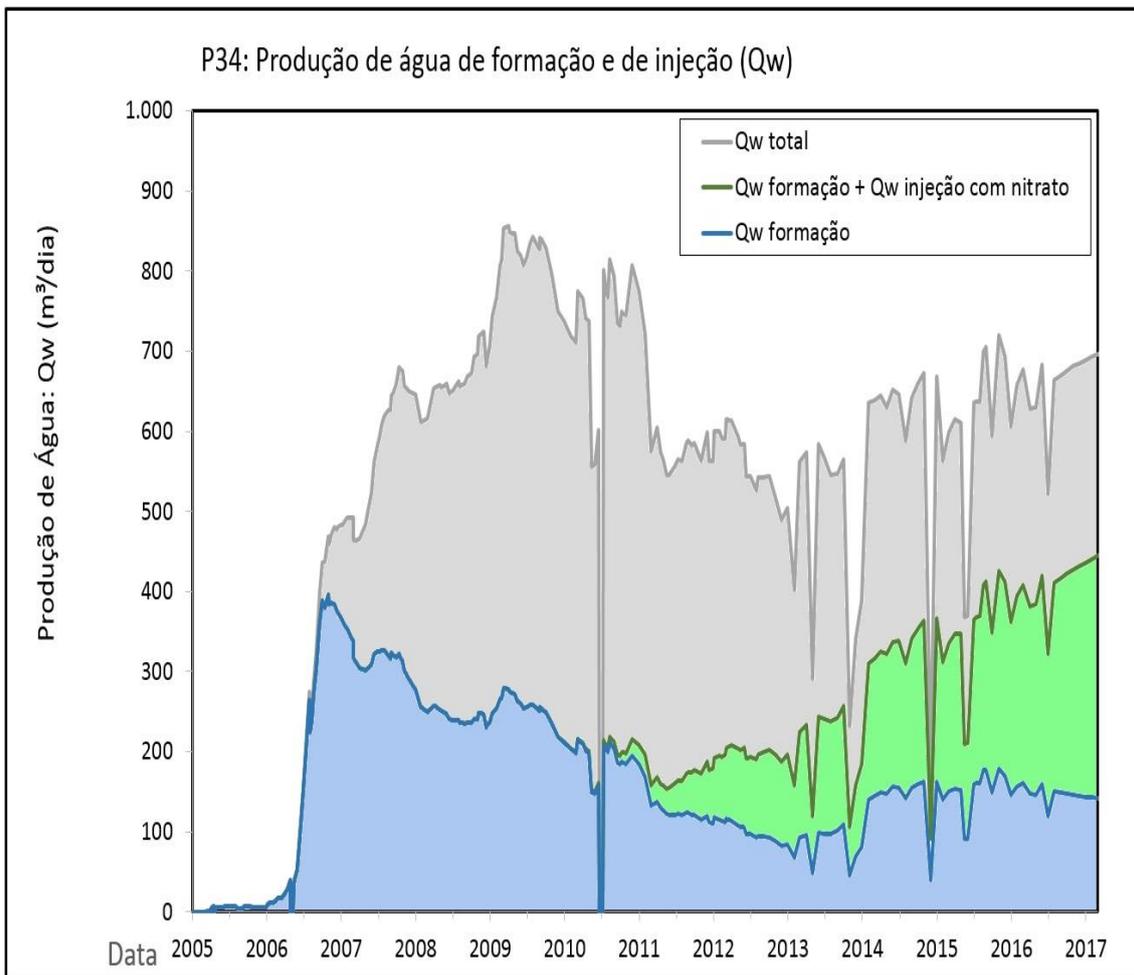


Figura 50: Resultado da simulação de tipos de água injetada produzidos pelo poço P34. A área azul representa a produção de água de formação, a área cinza, a produção de água injetada antes do início da injeção de nitrato e a área verde representa a produção de água injetada com nitrato.

O poço P45, apesar de produzir grande quantidade de água tratada com nitrato, produz teores de H_2S moderados com eventuais picos, como pode ser visto na figura 51.

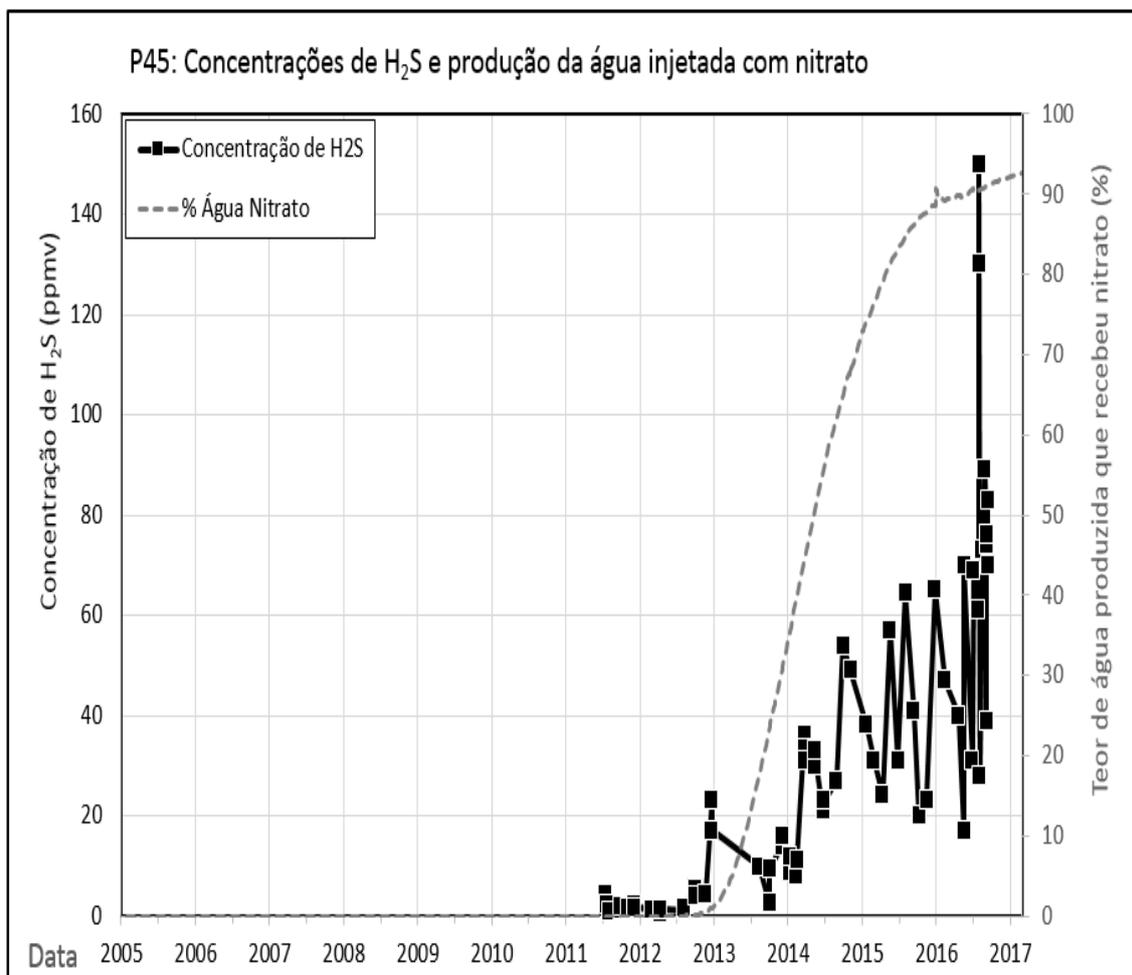


Figura 51: Concentrações de H_2S no gás produzido pelo poço P45 e resultado de simulação da produção de água que recebeu nitrato. Os quadrados em preto representam a produção de H_2S histórica do poço e a curva tracejada em cinza representa o teor de água tratada com nitrato na água produzida.

Os resultados do estudo de tipos de água produzida do poço P45, figuras 51 e 52, mostram que é esperado que o poço P45 esteja produzindo grande fração de água tratada com nitrato (> 90%), sendo, portanto, um caso que pode facilitar o entendimento do efeito da atuação do tratamento com injeção de nitrato.

Esse poço mostra efeito parcial ou nenhum efeito de mitigação da produção de H₂S devido ao tratamento com injeção de nitrato nos poços injetores do reservatório estudado, já que produz H₂S em concentrações consideráveis (>20 ppmv).

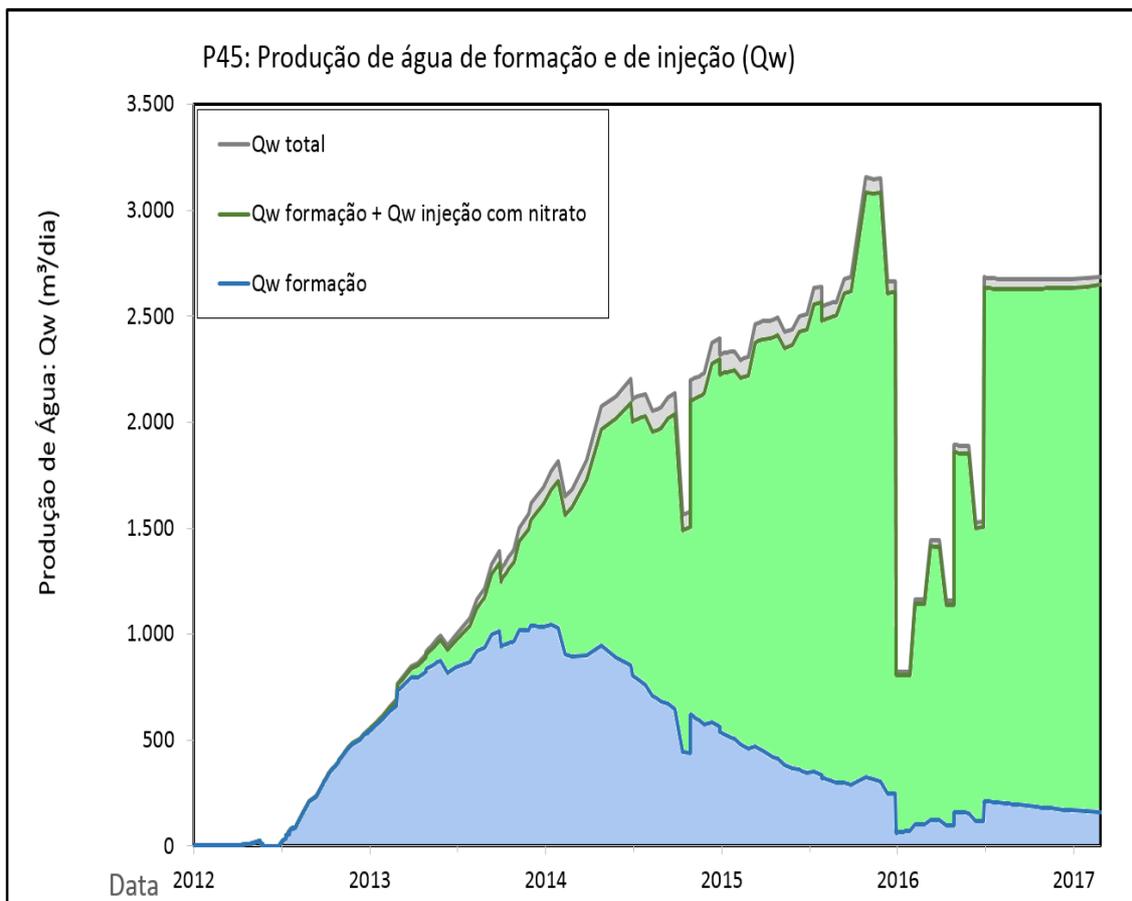


Figura 52: Resultado da simulação de tipos de água injetada produzidos pelo poço P45. A área azul representa a produção de água de formação, a área cinza, a produção de água injetada antes do início da injeção de nitrato e a área verde representa a produção de água injetada com nitrato.

4.6. Avaliação do tratamento com nitrato

A avaliação do tratamento com nitrato foi feita com base nos valores das análises de H₂S e das simulações de produção de H₂S, produção de sulfato, produção de água que foi injetada, com e sem tratamento com nitrato, e produção de água de formação.

A análise da simulação de fluxo de tipos de água permite classificar os 7 poços de acordo com a fração de água tratada com nitrato atualmente produzida (tabela 4). A análise da tabela permite distinguir a possibilidade de estar ocorrendo atualmente algum efeito do tratamento com nitrato nos poços acidulados do campo com diferentes perfis de produção de água tratada com nitrato e diferentes perfis de produção de H₂S. Neste caso foi considerado que poços que estão produzindo maior fração de água tratada com nitrato têm maior probabilidade de estar apresentando efeito do nitrato atualmente.

Tabela 4: Classificação dos poços quanto à probabilidade de estarem demonstrando algum efeito do tratamento com nitrato.

Poço	Probabilidade de efeito do nitrato atualmente	Condição esperada	Fração de água tratada com nitrato na água produzida
P12	ALTA	Possível efeito parcial ocorrido em 2016.	56%
P22	NULA	Produz muita água injetada antes do nitrato e deve ter aumento nas concentrações de H ₂ S produzidas.	6%
P31	MÉDIA	Possível efeito ainda parcial. Produz bastante água injetada antes do nitrato.	37%
P32	BAIXA	Pode produzir teores crescentes de H ₂ S, podendo estar no início do efeito do nitrato.	24%
P33	NULA	Produz muita água injetada antes do início da dosagem de nitrato e deve ter aumento nas concentrações de H ₂ S produzidas.	10%
P34	ALTA	Possível estabilização dos teores de H ₂ S em 2017 e início do decréscimo do H ₂ S.	46%
P45	ALTÍSSIMA	O P45 praticamente só produz água de formação e água tratada com nitrato. O P45 está demonstrando efeito do tratamento com nitrato na produção de H ₂ S.	94%

A seguir é mostrada análise comparativa dos parâmetros estudados para os diferentes poços, somente com temperaturas máximas de geração de 45 e 63°C.

A figura 53 mostra os valores obtidos para o parâmetro taxa de geração de H₂S. O poço P45 se destaca pela baixa taxa de geração de H₂S, de 0,6 mg/L/dia, nas duas temperaturas máximas de geração de H₂S, podendo ser atribuída ao efeito da injeção de nitrato no campo, já que o injetor correspondente a este poço recebe água tratada com nitrato quase desde o início da sua vida produtiva. As taxas de geração de H₂S obtidas estão próximas às medidas experimentais mencionadas por VOORDOUW *et al.* [68] que chegaram até 8 mg/L por dia.

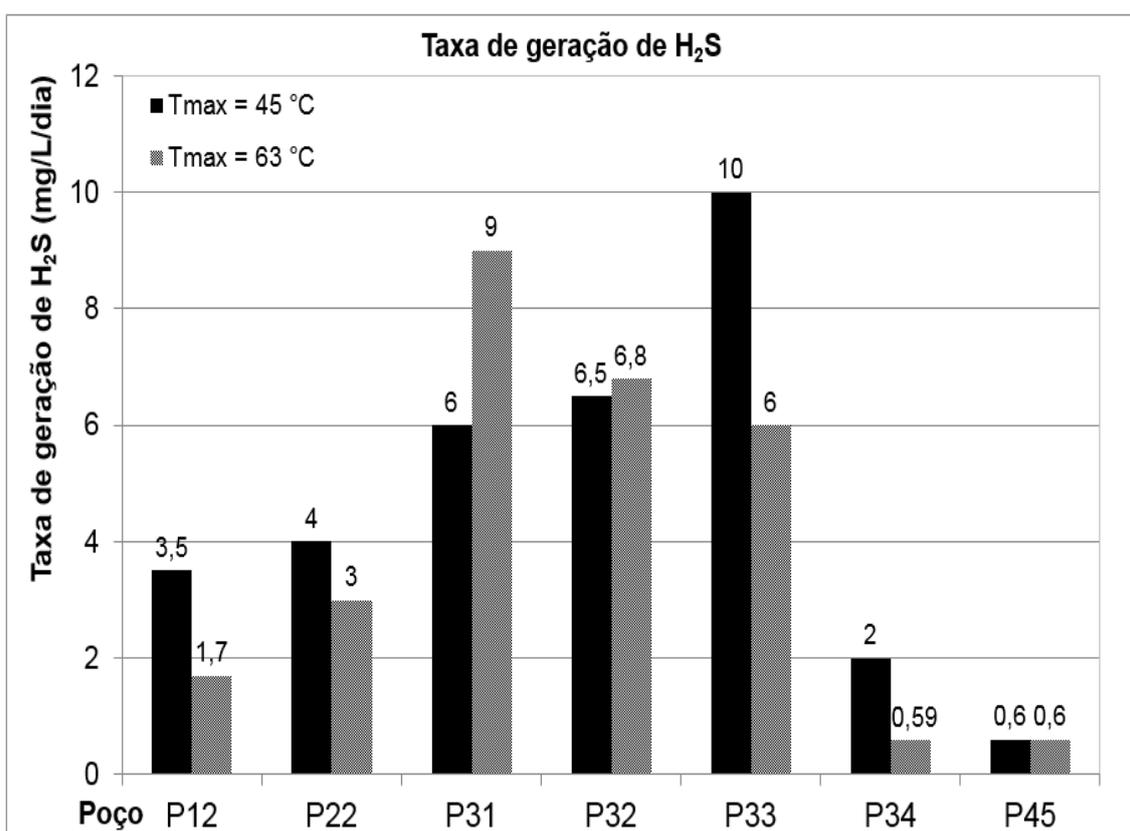


Figura 53: Valores de taxa de geração de H₂S utilizados nos modelos de simulação para representar a produção de H₂S histórica dos poços considerando 2 temperaturas máximas de geração de H₂S: 45 e 63°C.

Para o poço P34 também foram obtidas baixas taxas de geração de H₂S (0,59 - 2 mg/L/dia). Com base no estudo de tipos de água produzida, que mostra produção de quantidades significativas de água tratada com nitrato por esse poço, é possível que os

valores obtidos sejam resultado de efeito da injeção de nitrato nos poços injetores correspondentes.

Nesse contexto, o P12, que também já produz teor significativo de água tratada com nitrato (>50%) pode estar demonstrando efeito ainda inicial do tratamento com nitrato.

A figura 54 mostra os valores obtidos para a concentração de H₂S inibitória para geração de H₂S pelos microrganismos PRS. Destaca-se o poço P45 com baixas concentrações inibitórias de 20 e 50 mg/L/dia nas temperaturas máximas de geração de H₂S estudadas, o que pode ser atribuído ao efeito da injeção de nitrato no campo. Em alguns estudos são mencionados valores de concentração de H₂S inibitória que vão de 64 até 2059 mg/L de sulfeto [74,19,16], ficando então os parâmetros dos demais poços de acordo com o encontrado na literatura.

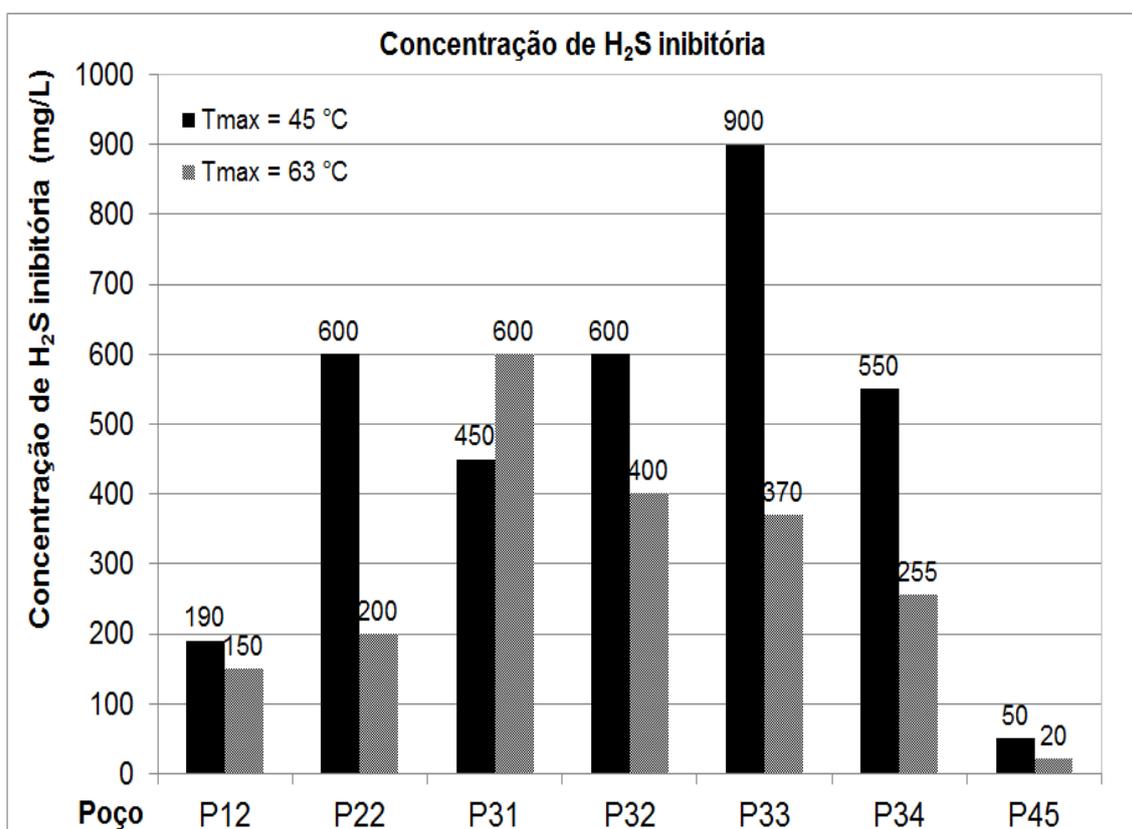


Figura 54: Valores de concentração de H₂S inibitória utilizados nos modelos de simulação para representar a produção de H₂S histórica dos poços considerando 2 temperaturas máximas de geração de H₂S: 45 e 63°C.

Apesar dos parâmetros encontrados para o poço P12 estarem de acordo com os encontrados na literatura estudada [74,19,16], com base no perfil de produção de águas do poço, o P12, que já produz teor significativo de água tratada com nitrato pode estar demonstrando efeito ainda inicial do tratamento com nitrato que pode ter impactado nos valores mais baixos de concentração de H₂S inibitória.

A seguir, são mostrados na figura 55 os valores obtidos para o parâmetro capacidade de adsorção de H₂S da rocha. Quando comparados com as faixas publicadas por alguns autores, que vão até 19600 mg de H₂S/kg de rocha [43,45,46], todos os valores de capacidade de adsorção obtidos revelam baixos valores, de 0 a 20 mg de H₂S/kg de rocha. Os poços P45 e P33 não demonstra adsorção em nenhuma das duas temperaturas inibitórias, 45 ou 63°C. Capacidades maiores de adsorção foram necessárias quando o modelo foi utilizado sem restrição de temperatura, onde houve geração excessiva de sulfeto e consumo de sulfato não observado no campo.

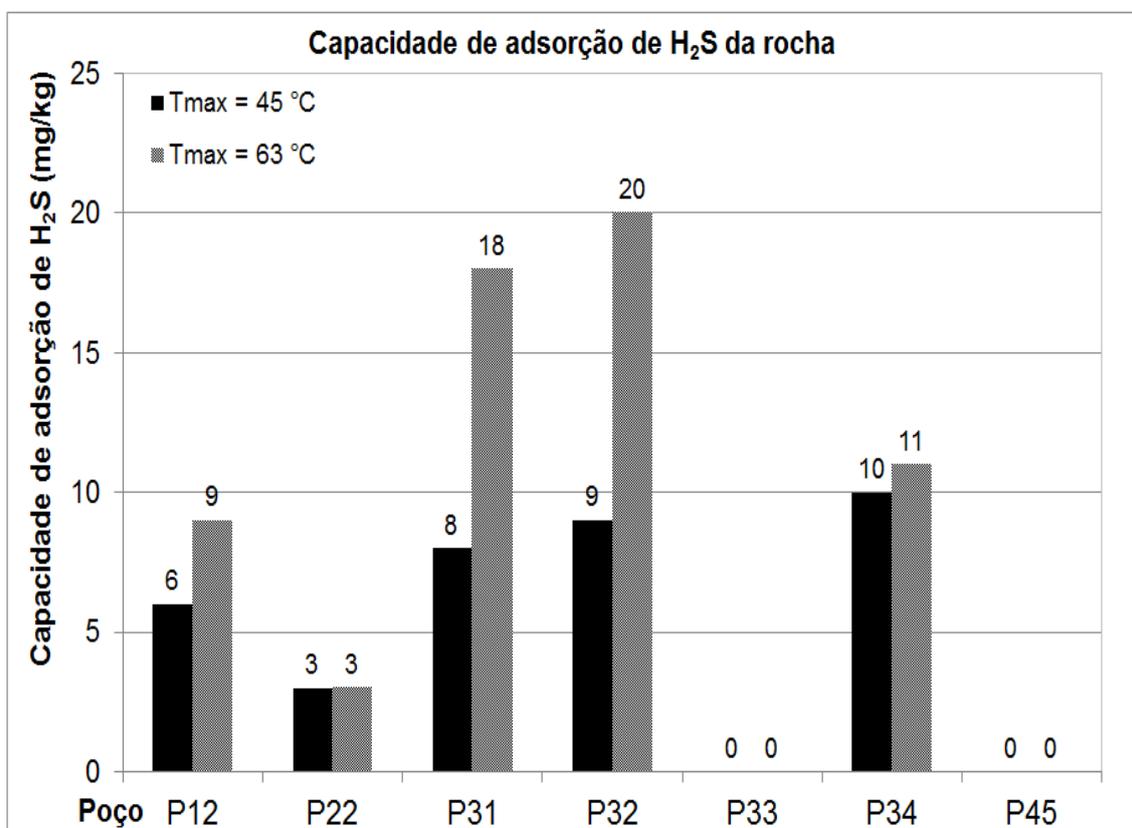


Figura 55: Valores de capacidade de adsorção de H₂S da rocha utilizados nos modelos de simulação para representar a produção de H₂S histórica dos poços considerando 3 temperaturas máximas de geração de H₂S: 45, 63 e 85°C.

A seguir, os conjuntos de parâmetros de cada ajuste de cada poço foram testados no modelo do P45. A simulação com esses parâmetros resultou em mais 12 perfis de produção de H₂S para o P45, que foram comparadas com os dados experimentais do poço e com as simulações que ajustam esses dados, como mostrado na figura 56. Esses perfis de produção de H₂S mostram estimativas para o poço P45 caso se comportasse com os perfis de geração de H₂S obtidos para os outros poços do campo.

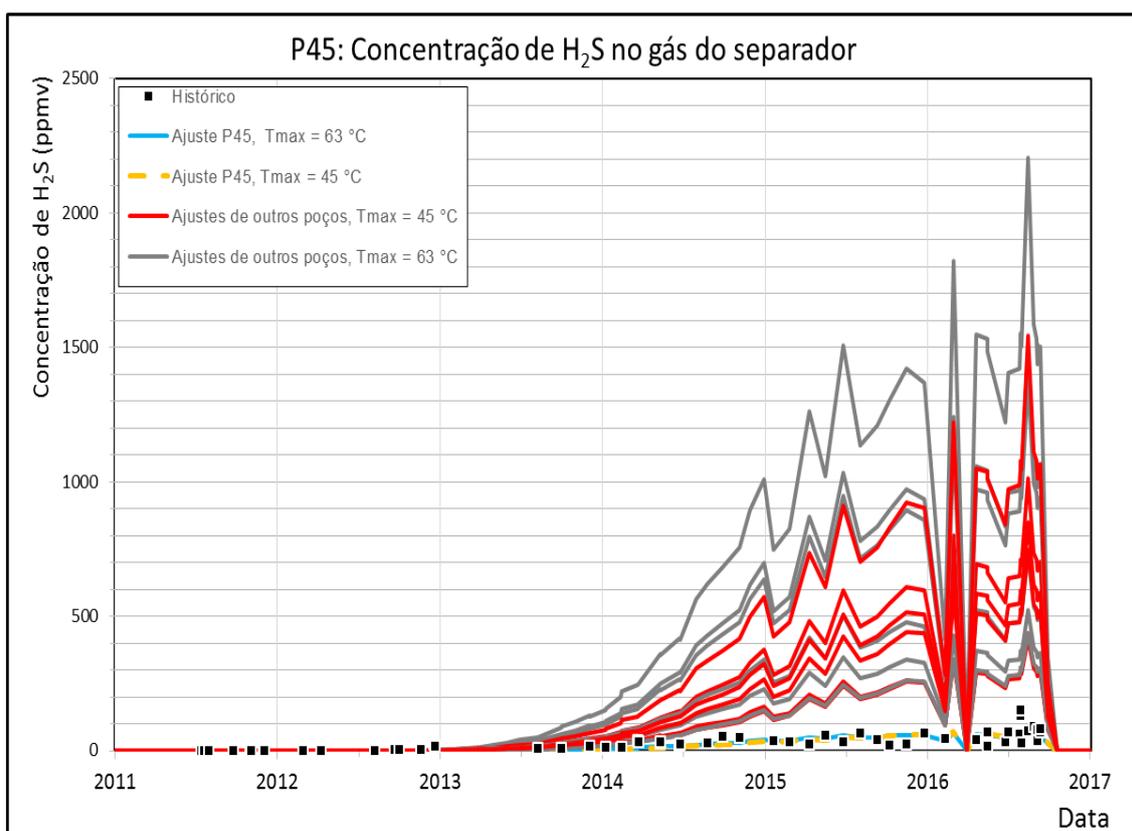


Figura 56: Concentração de H₂S produzida estimada para o P45 estimada com os parâmetros de concentração inibitória de H₂S e taxa de geração de H₂S dos demais poços.

Os maiores valores possíveis de produção de H₂S para o P45, foram obtidos com parâmetros de geração de H₂S do poço P31 com temperatura máxima de geração de H₂S de 63°C. Esse caso, com mais alta produção de H₂S, é considerado otimista porque é o que representa maior diminuição das concentrações de sulfeto produzido

em relação aos valores experimentais do poço P45. A redução de concentração de H_2S deste caso em relação às curvas ajustadas aos dados experimentais do poço está ilustrada na área verde da figura 57.

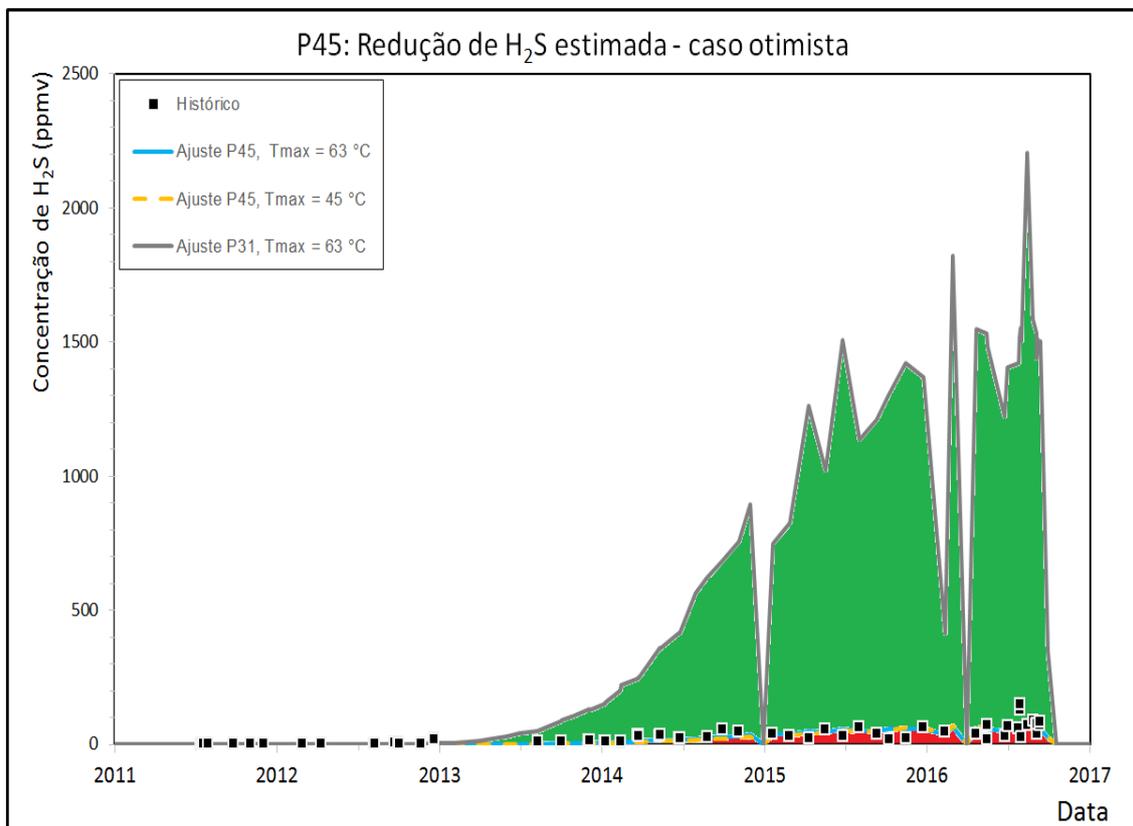


Figura 57: Diminuição máxima de concentração de H_2S estimada para o P45.

Analogamente a figura 58 mostra uma estimativa do efeito mediano esperado para o poço P45 com o tratamento com nitrato. Essa curva foi obtida com parâmetros de concentração inibitória e taxa de geração de H_2S do poço P22 considerando temperatura máxima de 63 °C para geração de H_2S , que é a curva de produção de H_2S mediana em relação aos ajustes dos poços estudados.

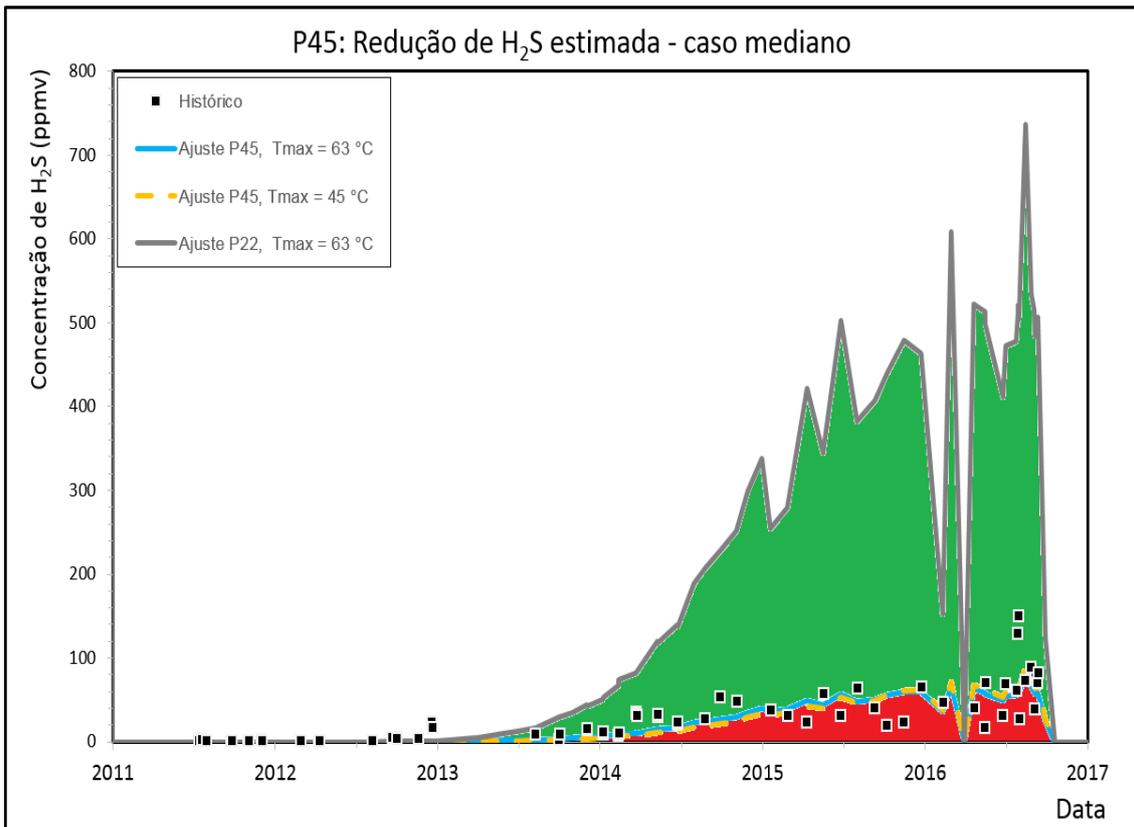


Figura 58: Diminuição esperada de concentração de H₂S estimada para o P45 (caso mediano).

Também foi feita uma estimativa do efeito mínimo do nitrato esperado para o poço P45, mostrada na figura 59. Esse caso foi chamado de pessimista porque é o que apresenta menor diminuição das concentrações de sulfeto produzido devida ao tratamento com nitrato. Essa curva foi gerada com parâmetros de concentração inibitória e taxa de geração de H₂S do poço P12 com temperatura máxima de geração de H₂S de 45°C, que representa a curva mais próxima aos valores experimentais do poço P45.

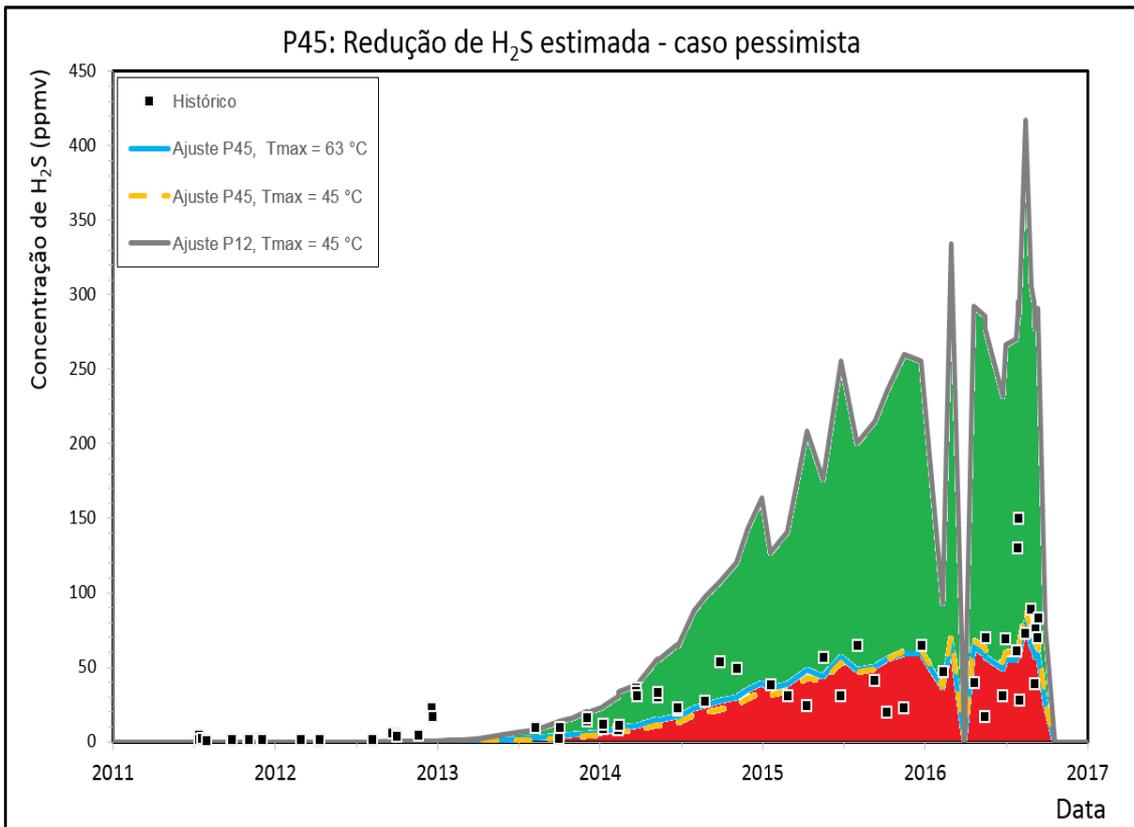


Figura 59: Diminuição mínima de concentração de H₂S estimada para o P45.

O estudo do P45 com os parâmetros de acidulação biogênica dos outros poços campo mostra, mesmo no caso mais pessimista, concentração de H₂S significativamente mais baixa que a esperada, possivelmente por efeito do nitrato.

Em conjunto com a estimativa da simulação de fluxo de que o poço P45 produz mais de 90% de água tratada com nitrato, é possível dizer que os parâmetros de acidulação biogênica obtidos nas simulações do poço P45 também sugerem que há inibição considerável da geração de H₂S nesse poço, pois foram necessários valores menores de taxa de geração de H₂S e concentração de H₂S inibitória para o poço P45, sugerindo inibição de geração de H₂S causada pelo tratamento com nitrato.

No caso do P45 a dosagem deficitária com média de 35 mg/L em relação à especificação de 50 mg/L pode ter causado o desempenho parcial do nitrato na mitigação de produção de H₂S.

Nos demais poços, P12, P22, P31, P32, P33 e P34, além da dosagem deficitária com média de 41,5 mg/L em relação à especificação de 50 mg/L, ainda ocorreu o início tardio da dosagem de nitrato, que se estima que deva causar um desempenho parcial

e retardado do nitrato na mitigação de produção de H_2S . Alguns dos poços ainda apresentam produção de pouca água injetada com nitrato devem ter melhora progressiva do efeito do tratamento.

5. Conclusões

Foi possível obter bons ajustes dos modelos de acidulação biogênica para representar o comportamento geral de 7 poços acidulados de reservatório de águas profundas utilizando o simulador SourSimRL. Os ajustes foram obtidos variando a concentração inibitória de H₂S, a taxa de geração de H₂S e a capacidade de adsorção de H₂S da rocha reservatório, considerando as temperaturas máximas para geração de H₂S, de 45, 63 e 85°C.

A análise de sensibilidade permitiu identificar os parâmetros do modelo de acidulação biogênica com maior impacto na produção de H₂S e descartar a variação de vários parâmetros no SourSimRL.

Os ajustes considerando temperatura máxima de geração de 85°C, que representam o caso sem restrição de temperatura para geração de H₂S neste reservatório, levaram a um consumo excessivo de sulfato, e por isso, não foram utilizados na avaliação do tratamento com nitrato no campo.

Houve necessidade de alimentar o simulador com valores de capacidade de adsorção de até 20 mg de H₂S/kg de rocha para representar o comportamento de produção de H₂S dos poços do campo, sendo esses valores bem abaixo dos obtidos nas análises de rochas do campo feitos previamente. Valores maiores são necessários quanto não há limitação da região onde ocorre a geração de H₂S, mas neste caso ocorre consumo total do sulfato no modelo.

Os valores de concentração de H₂S inibitória obtidos nos ajustes do modelo de acidulação biogênica estão na faixa de 20 a 900 mg/L, sendo que os menores valores foram obtidos para o poço P45 (20-50 mg/L), que recebe água tratada com nitrato pelo seu par injetor quase desde o início da sua vida produtiva e, portanto, esses valores baixos podem estar relacionados à inibição de geração de H₂S pelo tratamento com nitrato.

A análise comparativa dos poços sugere inibição pelo nitrato no P45, já que a taxa de geração de H₂S obtida (0,6 mg/L/dia) está entre as menores dentre os valores de taxa de geração de 0,59 a 10 mg/L/dia utilizados para representar a produção de H₂S dos poços.

Espera-se que um aumento na dosagem de nitrato deva ocasionar uma inibição mais forte da geração de H₂S no reservatório, podendo até anular ou reverter a acidulação biogênica com a atuação das BRN-OS que são capazes de converter o sulfeto gerado em sulfato.

Em termos gerais a característica de importação completa do fluxo dos modelos de previsão dos campos de petróleo são fortes incentivos ao uso deste simulador, além da qualidade do produto. A possibilidade de importação de modelos de fluxo composicionais, “*black-oil*” (água, óleo e gás) e até de dupla porosidade e permeabilidade (reservatórios com fluxo em fraturas) também é característica importante para a utilização nos mais diversos tipos de campos de petróleo.

Referências Bibliográficas

- [1] THOMAS J. E., TRIGGIA, A. A., CORREIA, C. A. *et al. Fundamentos de engenharia de petróleo*. 1 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2001.
- [2] VANCE, I. THRASHER, D. R. “Reservoir Souring: Mechanisms and Prevention”. In. Ollivier, B., Magot, M., *Petroleum Microbiology*, cap.7, ed., Washington, American Society for Microbiology, 2005.
- [3] HOFFMANN, H., HARRIS, K., PALMER, J. “The laboratory evaluation of seawater injection on H₂S production, incorporating several different treatment strategies, utilizing fixed film upflow bioreactors”. *NACE International*, n. 3861, 2014.
- [4] Imagem de plataforma de domínio público. Disponível em: <<https://pixabay.com/pt/plataforma-de-petróleo-oceano-óleo-32639/>>. Acesso em: 1 Jun. 2017.
- [5] Descrição do software SourSimRL no site da ESSS. Disponível em: <http://www.esss.com.br/servicos_desenvolvimento_projetos_soursimrl.php>. Acesso em: 10 Dez. 2016.
- [6] STEPHENSON, M. T. “Components of produced water: a compilation of results from several industry studies”. *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 23313, 1991.
- [7] YOUSSEF, N., ELSHAHED, M. S., MCINERNEY. M. J. “Microbial process in oil fields: culprits, problems, and opportunities”. *Advances in Applied Microbiology*, v. 66, pp. 141-251, 2009

- [8] VOORDOUW, G., ARMSTRONG, S. M., REIMER, M. F., *et al.* (1996): "Characterization of 16S genes from oil field microbial communities indicates the presence of a variety of sulfate-reducing, fermentative, and sulfide-oxidizing bacteria". *Applied and Environmental Microbiology*, v. 62, n. 5, pp. 1623-1629, Mai. 1996.
- [9] BARTON, L.L. *Sulphate-reducing bacteria*. Biotechnology Handbooks. v. 8, New York, Plenum Express, 1995.
- [10] KASTER, K. M., GRIGORYAN, A., JENNEMAN, G., *et al.* "Effect of nitrate and nitrite on sulfide production by two thermophilic, sulfate-reducing enrichments from an oil field in the North Sea". *Applied microbiology and biotechnology*, v. 75 n. 1 pp. 195-203, Jan. 2007.
- [11] CABRERA, L.C., BAUMGARTEN, M.G.Z., NIENCHESKI, L.F.H., *et al.* "Adaptação do método turbidimétrico para a análise de sulfato em amostras de águas estuarinas e marinhas". Vetor, Rio Grande, 2006.
- [12] MASSANA, R., MURRAY, A. E., PRESTON, C. M., *et al.* "Vertical Distribution and Phylogenetic Characterization of Marine Planktonic Archaea in the Santa Barbara Channel" *Applied and Environmental Microbiology*, v. 63, n. 1, p. 50-56, Jan. 1997.
- [13] MAXWELL, S. "Recent advances in the application of nitrate to control reservoir souring". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 106467, 2007.
- [14] McINERNEY, J. O., MULLARKEY, M., MARTINA E. W., *et al.* "Phylogenetic analysis of group I marine archaeal rRNA sequences emphasizes the hidden diversity within the primary group Archaea". *Proc. Royal Society London*, v. 264, pp. 1663-1669, 1997.

- [15] GIEG, L. M., JACK, T. R., FOGHT J. M. "Biological souring and mitigation in oil reservoir". *Applied microbiology and biotechnology*, v. 92, pp. 263-282, Ago. 2011.
- [16] ROSNES, J. T., TOROVIK, T. AND LIEN, T., "Spore-forming thermophilic sulfate-reducing bacteria isolated from north sea oil field waters," *Applied and Environmental Microbiology*, v. 57, n. 8, pp. 2302-2307, Ago. 1991.
- [17] GITTEL, A., SORENSEN, K. B., SKOVHUS, T. L., *et al.*, "A. Prokaryotic community structure and sulfate reducer activity in water from high-temperature oil reservoirs with and without nitrate treatment". *Applied and environmental microbiology*, v. 75, n. 22, pp. 7086-7096, Out. 2009.
- [18] COSTERTON, J. W., LEWANDOWSKI, Z., CALDWELL, D. E., *et al.* "Microbial Biofilms". *Annual Review of Microbiology*, v. 49, pp. 711-745, Out. 1995.
- [19] TANG, K., BASKARAN, V. NEMATI, M. "Bacteria of the sulphur cycle: An overview of microbiology, biokinetics and their role in petroleum and mining industries". *Biochemical engineering journal*, v. 44, pp. 73-94, 2009.
- [20] LIAMLEAM, W., ANNACHHATRE, A.P. "Electron donors for biological sulfate reduction". *Biotechnology Advances*, v. 25, pp.452–463. Mai. 2007.
- [21] LAMBO, A. J., NOKE, K. LARTER, S. R., VOORDOUW, G. "Competitive, microbially-mediated reduction of nitrate with sulfide and aromatic Oil components in a low-temperature, western Canadian oil reservoir". *Environ. Sci. Technol*, v. 42, n. 23, 2008.

- [22] KORONELLI, T. V., KOMAROVA, T. I. PORSHNEVA, O. V. *et al.* "Extracellular metabolites of hydrocarbon-oxidizing bacteria as substrates for sulfate reduction". *Applied biochemistry and microbiology*, v. 37, n. 5, pp. 469-472, 2001.
- [23] TANJI, Y., TOYAMA, R. H., HASEGAWA, K. M. "Biological souring of crude oil under anaerobic conditions". *Biochemical engineering journal*, v. 90, pp.114-120, Jun. 2014.
- [24] COOMBE, D. A., JACK, T., VOORDOUW, G., *et al.* "Simulation of bacterial souring control in an Alberta heavy-oil reservoir". *Journal of Canadian Petroleum Technology*, v. 49, n.5, Mai. 2010.
- [25] RUETER, P., RABUS, R., WILKES, H., *et al.* "Anaerobic oxidation of hydrocarbons in crude oil by new types of sulphate-reducing bacteria", *Nature*, v. 372, pp. 455-457, Dez. 1994.
- [26] KNIEMEYER, O., MUSAT, F., SIEVERT, S.M., *et al.* "Anaerobic oxidation of short-chain hydrocarbons by marine sulphate-reducing bacteria", *Nature*, v. 449, pp. 898-901, Out. 2007.
- [27] DINNING, A. J., OLIPHANT, D., VIK, E. A., *et al.* "Initial souring monitoring and souring-mitigation testing using an online souring-mitigation cabinet (SMC) prior to live produced water reinjection (PWRI) and nitrate-based soring-mitigation treatment on Norske Shell's Draugens plataform". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 93281, 2005.
- [28] FARQUHAR, G. B. "A review and update of the role of volatile fatty acids (VFA's) in seawater injection systems", *Corrosion*, n. 5, Jan. 1998.

- [29] MAGOT, M. "Indigenous microbial communities in oil fields". In. Ollivier, B., Magot, M., *Petroleum Microbiology*, cap.2, ed., Washington, American Society for Microbiology, 2005.
- [30] MAGOT, M., OLLIVIER, B., PATEL, B. K. C. "Microbiology of Petroleum Reservoirs," *Antonie van Leeuwenhoek*, v. 77, pp. 103–116, 2000.
- [31] GRIGORYAN, A. A., CORNISH, S.L., BUZIAK B., *et al.* "Competitive oxidation of volatile fatty acids by sulfate and nitrate-reducing bacteria from an oil field in Argentina". *Applied microbiology and biotechnology*, v. 74, n. 14, pp. 4324–4335, Jul. 2008.
- [32] CALLBECK, C. M., DONG, X., CHATTERJEE, I., *et al.* "Microbial community succession in a bioreactor modeling a souring low-temperature oil reservoir subjected to nitrate injection". *Applied microbiology and biotechnology*, v. 91, pp. 799-810, Mai. 2011.
- [33] CALLBECK, C. M., AGRAWAL, A., VOORDOUW, G. "Acetate production from oil under sulfate-reducing conditions in bioreactors injected with sulfate and nitrate". *Applied and environmental microbiology*, v. 79, n.16 pp. 5059-5068, 2013
- [34] HOFFMAN, H., HARRIS, K., PALMER, J. "The Laboratory Evaluation of Seawater Injection on H₂S Production, Incorporating Several Different Treatment Strategies, Utilizing Fixed Film Upflow Bioreactors". *Corrosion*, n. 3861, Mar. 2014.
- [35] KUIJVENHOVEN, C., BOSTOCK, A., CHAPPELL, D., *et al.* "Use of nitrate to mitigate reservoir souring in Bonga deepwater development offshore Nigeria". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 92795, 2005.

- [36] WALSH, J. M., CARNELL, J., HUGONIN, J. "Understanding water soluble organics in upstream production systems". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 170806, Oct. 2014.
- [37] VANCE, I., BRINK, D. E. 'Propionate-driven sulfate reduction by oil-field bacteria in pressurized porous rock bioreactor". *Applied microbiology and biotechnology*, v. 40 n. 6 pp. 920-925, 1994.
- [38] KUIJVENHOVEN, C., NOIROT, J.C., HUBBARD, P., *et al.* "1 year experience with the injection of nitrate to control souring in Bonga deepwater development offshore Nigeria". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 105784, Jan. 2007.
- [39] ZHU, F., KUIJVENHOVEN, C., NOORAZLENAWATI, B. B., *et al.* "Learnigs from reservoir assessment on an offshore Malaysian field". *Society of Petroleum Engineers*, SPE179787, Mar. 2016.
- [40] BURGER, E. D., JENNEMAN, G. E., GAO, X. "The impact of dissolved organic-carbon type on the extent of reservoir souring". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 164068, 2013.
- [41] SUZUKI, Y., SUGIMURA, Y. LTOH, T. "A catalytic method for the determination of total nitrogen dissolved in seawater". *Marine Chemistry*, v. 16, pp. 83-97. 1985.
- [42] HERBERT, B. N., GILBER, P. D. STOCKDSLE, H., *et al.* "Factors controlling the activity of sulphate-reducing bacteria in reservoirs during water injection". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 13978/1.
- [43] EVANS, P., DUNSMORE, B. "Reservoir simulation of sulfate reducing bacteria activity in the deep sub-surface", *NACE International*, n. 6664, 2006.

- [44] HEAD, I. M., JONES D. M., LARTER S. R. "Biological activity in the deep subsurface and the origin of heavy oil". *Nature*, v. 426, pp. 344-352, Nov. 2003
- [45] SUNDE, E., THORSTENSON, T., TORSVIK, T., *et al.* "Field-related mathematical model to predict and reduce reservoir souring". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 25197, 1993.
- [46] McELHINEY, J. E., DAVIS, R. A. "Desulphated seawater and its impact on t-srb activity: an alternative souring control methodology". *Corrosion*, n. 2028, Jan. 2002.
- [47] MAXWELL, S., SPARK, I. "Souring of reservoir by bacterial activity during seawater flooding". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 93231, 2005.
- [48] EDEN, B., LAYCOCK, P. J., FIELDER, M. "*Oilfield reservoir souring*". Health and Safety Executive books, 1993.
- [49] WILLOW, M.A., COHEN, R.R.H., "pH, dissolved oxygen, and adsorption effects on metal removal in anaerobic bioreactors", *J. Environ. Qual.*, v.32, pp. 1212-1221, 2003.
- [50] VISSER, A., HULSHOFF L.W., LETTINGA, G. "Competition of methanogenic and sulfidogenic bacteria", *Water Sci. Technol.*, n.33, pp. 99–110, 1996.
- [51] KOLMERT, A., JOHNSON, D.B. "Remediation of acidic waste waters using immobilized, acidophilic sulphate-reducing bacteria", *J. Chem. Technol. Biotechnol.* v. 76, 836–843, 2001.

- [52] SOUZA, A. L. S., FIGUEIREDO, M. W., KUCHPIL, C., *et al.* "Water management in petrobras: developments and challenges". *Offshore Technology Conference*, n. OTC 17258, Jan. 2005.
- [53] ZULUAGA, E., EVANS, P. J., NESOM, P. R., *et al.* "Technical evaluations to support the decision to reinject produced water". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 132346, Jan. 2010.
- [54] SPEECE, R. E., "Anaerobic biotechnology for industrial wastewater treatment" *Environmental Science Technology*, n. 17, pp. 416-427. 1983.
- [55] FLATVAL, K. B., SATHYAMOORTHY, S., KUIJVENHOVEN, C., *et al.* "Building the case for raw seawater injection scheme in barton". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 88568. Jan. 2004.
- [56] KATO, C., LI, L., NOGI, Y., *et al.* "Extremely barophilic bacteria isolated from the Mariana Trench, challenger deep, at a depth of 11,000 meters" *Applied and Environmental Microbiology*, v. 64, n. 4, pp. 1510-1513, Abr. 1998.
- [57] DUNSMORE, B., EVANS, P. J., JONES, M., *et al.* "When is reservoir souring a problem for deepwater projects?" *Offshore Technology Conference*. OTC18347, 2006.
- [58] SOUSA, K. A., 2009, *Avaliação da biogênese de sulfeto sob diferentes concentrações de bactérias redutoras de nitrato, bactérias redutoras de sulfato e nitrato*. Tese de doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Brasil.

- [59] FICHTER, J., WUNCH, K., MOORE, R., *et al.* "How hot is too hot for bacteria? A technical study assessing bacterial establishment in downhole drilling, fracturing and stimulation operations", *NACE International*, n. 1310, Jan. 2012.
- [60] IMMANUEL, O. M., ABU, G. O., STANLEY, H. O. "Mitigation of biogenic sulphide production by sulphate reducing bacteria in petroleum reservoir souring", *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 178323, 2015.
- [61] HOFFMANN, H., SPARK, I. S. C. "Injection seawater versus produced water SRB and archaea populations". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 155101. Jan. 2012.
- [62] SUNDE, E., TORSVIK, T. "Microbial control of hydrogen sulfide production in oil reservoirs". In: Ollivier, B., Magot, M., *Petroleum Microbiology*, cap.10, ed., Washington, American Society for Microbiology, 2005.
- [63] BØDTKER, G., THORSTENSON, T., LILLEBØ, B. P., *et al.* "The effect of long-term nitrate treatment on SRB activity, corrosion rate and bacterial community composition in offshore water injection systems". *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 35, pp. 1625-1636, Ago. 2008.
- [64] ROZANOVA, E. P. BORZENKOV, I. A. TARASOV, A. L., *et al.* "Microbiological processes in a high-temperature oil field". *Microbiology*, v. 70, n. 1, pp. 102-110, 2001.
- [65] BURGER, E. D., JENNEMAN, G. E., BACHE, Ø., *et al.* "A mechanistic model to evaluate reservoir souring in the ekofisk field". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 93297, Jan. 2005.

- [66] DELSHAD, M., BRYANT, S. L., SEPEHRNOORI, K., *et al.* "Development of a reservoir simulator for souring predictions". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 118951, Jan. 2009.
- [67] BERNARDEZ, L. A., LIMA, L. R. P. A., RAMOS, C. L. A., *et al.* "A kinetic analysis of microbial sulfate reduction in an upflow packed-bed anaerobic bioreactor". *Mine water and the environment*, v. 31, n. 1, pp. 62-68, 2012.
- [68] VOORDOUW, G., AGRAWAL, A., PARK, H.S., *et al.* "Souring treatment with nitrate in fields from which oil is produced by produced water reinjection". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 141354, Jan. 2011.
- [69] MOOSA, S., NEMATI, M., HARRISON, S.T.L. "A kinetic study on anaerobic reduction of sulphate, part II: incorporation of temperature effects in the kinetic model", *Chemical Engineering Science*, v. 60, pp. 3517–3524, 2005.
- [70] NIHALANI, M. C., VERMA, S., KUMAR, J., *et al.* "Managing sulphate reducing bacteria (SRB) problem associated with produced water in one of the oil fields of Oil India Limited (Oil) - a case study". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 127418, Jan. 2010.
- [71] BEEDER, J., NILSEN, R., ROSNES, J., *et al.* "Archeoglobus fulgidus Isolated from hot North Sea oil field waters", *Applied and Environmental Microbiology*, v. 60, n. 4, p. 1227-1231. Abr. 1994.
- [72] REINSEL, M. A., SEARS J. T., STEWART P.S., *et al.* "Control of microbial souring by nitrate, nitrite or glutaraldehyde injection in a sandstone column". *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 17, pp. 128-136, 1996.

- [73] BURGER, E. D., PIERCE, T., WEBB, *et al.* "Laboratory evaluation of HS bioscavenging in produced water at 60°C". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 164129, Abr. 2013.
- [74] KALYUZHNYI, S.V., FRAGOSO, C. L., MARTINEZ J. R., "Biological sulfate reduction in a UASB reactor fed with ethanol as the electron donor" *Microbiology*, v. 66, n. 5, pp. 562-567, 1997.
- [75] HAGSHENAS, M. "*Modeling and Remediation of Reservoir Souring*". Tese de doutorado, Universidade do Texas, Austin, USA.
- [76] JONES, C., DOWNWARD, B., EDMUNDS, S., *et al.* "A novel approach to using THPS for controlling reservoir souring", *NACE International*, n. 11219, 2011.
- [77] DICKINSON, A., PECK, G., ARNOLD, B. "Effective chemistries to control SRB, H₂S and Fe_xS_y problems". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 93007, 2005.
- [78] CAMPBELL, S., DUGGLEBY, A., JOHNSON, A. "Conventional application of biocides may lead to bacterial cell injury rather than bacterial kill within a biofilm". *NACE International*.11234, 2011.
- [79] KJELLERUP, B. V., VEEH, R. H., SUMITHRARATNE, P. *et al.* "Monitoring of microbial souring in chemically treated, produced-water biofilm systems using molecular techniques". *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v 32, pp. 163-170, Abr. 2005.
- [80] JENNEMAN, G.E., MOFFITT, P.D., BALA, G.A., *et al.* "Sulfide removal in reservoir brine by indigenous bacteria". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 57422, 1999.

- [81] YIN, B., COLLIN, J. "A Study of Biofilm Growth and Control in Porous Media Bioreactors". *NACE International*, n. 4129, 2014.
- [82] JONES, C., DOWNWARD, B., EDMUNDS, S., *et al.* "Thps: A review of the first 25 years, lessons learned, value created and visions for the future", *NACE International*, n. 1505, 2012.
- [83] BØDTKER, G., LYSNES, K., TORSVIK, T., *et al.* "Microbial analysis of backflowed injection water from nitrate-treated North Sea oil reservoir". *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 36, pp. 439-450, Jan. 2009.
- [84] STOTT, J. F. "Implementation of Nitrate Treatment for Reservoir Souring Control: Complexities and Pitfalls". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 155155, 2012.
- [85] JACK, T. R., GRIGORYAN, A., LAMBO, A., *et al.* "Troubleshooting nitrate field injections for control of reservoir souring". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 121573, Abr. 2009.
- [86] ARENSDORF, J. J., MINER, K., ERTMOED, R., *et al.* "Mitigation of reservoir souring by nitrate in a produced water re-injection system in Alberta". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 121731, 2009.
- [87] BERNARDEZ, L. A., LIMA L. R. P. A., JESUS, E. B., *et al.* "A kinetic study on bacterial sulfate reduction". *Bioprocess Biosyst. Eng.* v. 36, pp.1861-1869, Mai. 2013.

- [88] SPORMANN, A. M., WIDDEL, F. "Metabolism of alkylbenzenes, alkanes, and other hydrocarbons in anaerobic bacteria". *Biodegradation*, v. 11, pp. 85-105, 2000.
- [89] HUBERT, C., VOORDOUW, G. "Oil field souring control by nitrate-reducing sulfurospirillum spp. that outcompete sulfate-reducing bacteria for organic electron donors", *Applied and environmental microbiology*, v. 73, n. 8, pp. 2644-2652, Abr. 2007.
- [90] SOUSA, K. A., CAMMAROTA, M. C., SÉRVULO, F. C. "Efeito da Aplicação de Nitrato na redução biogênica de sulfeto sob diferentes concentrações iniciais de bactérias redutoras de sulfato e nitrato". *Química Nova*, v. 33, n. 2, pp. 273-278, 2010.
- [91] LARSEN, J., ZWOLLE, S., *et al.* "Identification of bacteria causing souring and biocorrosion in the halfdan field by application of new molecular techniques", *Corrosion*, n. 05629, 2005.
- [92] GRIGORYAN, A., LAMBO, A., LIN, S., *et al.* "Souring remediation by field-wide nitrate injection in an Alberta oil field". *Petroleum Society of Canada*, n. 024, 2008.
- [93] HUBERT, C., VOORDOUW, G., NEMATI, M., *et al.* "Is souring and corrosion by sulfate-reducing bacteria in oili fields reduced more efficiently by nitrate or by nitrite". *Corrosion*, n. 04762, 2004.
- [94] HARRIS, J. B., STEPP, A., PIERCE, T., *et al.* "Laboratory evaluation of H₂S bioscavenging in produced water at 60°C". *Society of Petroleum Engineers*, SPE164169, Abr. 2013.

- [95] DUNSMORE, B., YOULDON, J. THRASHER, D. R. *et al.* "Effects of nitrate treatment on a mixed species, oil field microbial biofilm". *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 33, pp. 454-462, Fev. 2006.
- [96] MYHR, S., LILLEBØ, B. P., SUNDE, E., *et al.* "Inhibition of microbial H₂S production in an oil reservoir model column by nitrate injection". *Applied microbiology and biotechnology*, v. 58, pp. 400-408, Dez. 2001.
- [97] HUBERT, C., VOORDOUW, G., MAYER, B. "Elucidating microbial processes in nitrate- and sulfate-reducing systems using sulfur and oxygen isotope ratios: The example of oil reservoir souring control". *Geochimica et Cosmochimica Acta*, v. 73, pp. 3864–3879, 2009.
- [98] MYHR, S., 2003, *Inhibition of H₂S-producing, hydrocarbon degrading bacteria in an oil reservoir model column by nitrate injection*. Tese de doutorado, Universidade de Bergen, Bergen, Noruega.
- [99] KUMARASWAMY, R., EBERT, S., GRAY, M. R. "Molecular- and cultivation-based analyses of microbial communities in oil field water and in microcosms amended with nitrate to control H₂S production". *Applied microbiology and biotechnology*, v. 89, n. 6, pp. 2027-2038, 2011.
- [100] SUNDE, E., LILLEBØ, B. P., BØDTKER, G., *et al.* "H₂S inhibition by nitrate on the Gullfaks field". *Corrosion*, n. 04760, 2004.
- [101] OKORO, C., SMITH, S., CHIEJINA, L., *et al.* "Comparison of microbial communities involved in souring and corrosion in offshore and onshore oil production facilities in Nigeria". *Journal of Industrial Microbiology and Biotechnology*, v. 41, pp. 665-678, Jan. 2014.

- [102] SILVA, M. L. B., SOARES, A. F. J., SCHMIDELL, W., *et al.* "Effects of Nitrate Injection on Microbial Enhanced Oil Recovery and Oilfield Reservoir Souring". *Appl. Biochem. Biotechnol.*, n. 174, pp. 1810-1821, Ago. 2014.
- [103] NEMATI, M., JENNEMAN, G. E., VOORDOUW, G. "Mechanistic Study of Microbial Control of Hydrogen Sulfide Production in Oil Reservoirs" *Biotechnology and Bioengineering*, v. 74, n. 5, Set. 2001.
- [104] TELANG, A. J., EBERT, S., FOGHT, J. M. *et al.* "Effect of nitrate injection on the microbial community in an oil field as monitored by reverse sample genome probing". *Applied and Environmental Microbiology*, v. 63, pp.1785. Mai. 1997.
- [105]. VIK, E. A.; JANBU, A. O.; GARSHOL, F.; *et al.* "Nitrate-based souring mitigation of produced water - side effects and challenges from the Draugen produced-water reinjection pilot". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 106178, 2007.
- [106] VOORDOUW, G., GRIGORYAN, A. A., LAMBO, A., *et al.* "Sulfide remediation by pulsed injection of nitrate into a low temperature Canadian heavy oil reservoir" *Environment Science & Technology*, v. 43, pp. 9512-9518, 2009.
- [107] AN, S., TANG, K., NEMATI, M. "Simultaneous biodesulphurization and denitrification using an oil reservoir microbial culture: Effects of sulphide loading rate and sulphide to nitrate loading ratio". *Water Research*, v. 44, pp. 1531-1541, 2010.
- [108] SCHOFIELD, M., STOTT, J. "Assessing the magnitude and consequences of reservoir souring. *JPT*, n. SPE 0512-0076-JPT, pp. 76-79, Mai. 2012.

- [109] BURGER, E. D., JENNEMAN, G. E., CARROLL, J. J., “On the Partitioning of Hydrogen Sulfide in Oilfield Systems”. *Society of Petroleum Engineers*, SPE164067, Abr. 2013.
- [110] CHAMBERS, B., HUIZINGA, S., YUNOVICH, M., *et al.* “Laboratory simulation of oil and gas field conditions: important phase behavior considerations and approaches”, *NACE International*, n. 4285, 2014.
- [111] SOUSA, S. *Ajuste de Histórico Assistido de Modelos de Simulação de Reservatórios*. Rio de Janeiro. UFRJ, 2009.
- [112] FANCHI, J. R. *Principles of Applied Reservoir Simulation*. 3 ed. Oxford, Gulf Publishing Company, 2006.
- [113] ROSA, A. J., CARVALHO, R. S., XAVIER, J. A. D. *Engenharia de Reservatórios de Petróleo*. 1 ed. Rio de Janeiro, Editora Interciência, 2006.
- [114] MACUALO, F. H. E. *Fundamento de Ingeniería de Yacimientos*. Huila, Editorial Universidad Surcolombiana, 2002.
- [115] STEAGALL, D. E., 2001, *Análise de risco nas previsões de produção com simulação numérica de fluxo – exemplo de um campo na fase de delimitação*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil.
- [116] ABOU-KASSEM, J., ISLAM, M. R. *Advanced Petroleum Reservoir Simulation*. New Jersey, Scrivener Publishing LLC, 2006.

- [117] SIQUEIRA, A. G., ARAUJO, C. H. V., REKSIDLER, R., *et al.* "Uncertainty analysis applied to biogenic reservoir souring simulation". *Society of Petroleum Engineers*, n. SPE 121175, Jun. 2009.
- [118] AVANSI, G. D., 2008, *Uso de metamodelos na seleção de estratégias de produção e avaliação econômica de campos de petróleo*. Dissertação de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, Brasil, Fev. 2008.