



Traçadores hidrossolúveis para caracterização de reservatórios de petróleo

Gabrielly Lima Ribeiro¹
Edison Dausacker Bidone²
Maria Aparecida de Melo³
Ivone Pereira Gonzalez da Silva⁴

Resumo: Traçadores são substâncias que permitem caracterizar a hidrodinâmica de um sistema, através da marcação física de uma determinada porção do fluido presente neste, e a sua identificação após percorrer um determinado percurso. Essa ferramenta tem ampla aplicabilidade para a indústria petrolífera, em função do uso da água industrial nas diversas fases da vida de um campo. Mundialmente, a produção de petróleo é feita a partir da circulação de um grande volume de água (injetada e produzida). Neste contexto, o uso dos traçadores hidrossolúveis tem como objetivo a ecoeficiência, ou seja, o aumento da produção atrelada à redução das entradas (recursos hídricos) e saídas (efluentes líquidos) do sistema. Apesar do grande potencial, a aplicação desta tecnologia na área de petróleo ainda é pouco disseminada devido à falta de substâncias traçadoras que satisfaçam requisitos técnicos e ambientais, sejam economicamente viáveis e comercialmente disponíveis. Com o desenvolvimento tecnológico, o maior conhecimento da técnica de uso de traçadores e a crescente importância que as questões ambientais vêm assumindo nos últimos anos, algumas substâncias que eram utilizadas como traçadores não são mais legalmente permitidas e/ou economicamente viáveis. Assim, este trabalho faz o levantamento do estado da técnica com o objetivo de identificar traçadores relatados na literatura que sejam promissores para aplicação na área de petróleo.

Palavras-chave: Traçadores, marcadores, caracterização hidrodinâmica, recuperação de petróleo.

¹ UFF – Universidade Federal Fluminense

² UFF – Universidade Federal Fluminense

³ CENPES - Petrobras

⁴ CENPES - Petrobras

Abstract: Tracers are substances that allow a hydrodynamic characterization of a system through a physical mark of a particular portion of the fluid present in that system, and their identification after traveling a particular path. This tool has broad applicability for the oil industry, due to the use of industrial water in different phases of the life of a petroleum field. Worldwide, oil production is based on circulation of a large volume of water (injected and produced). In this context, the use of water-soluble tracers aims eco-efficiency, ie, the increase of production associated with reduction of inputs (hydric resources) and outputs (wastewater) of the system. Despite the great potential application of this technology in the oil industry, it is still not widespread due to the lack of tracer substances that meet technical and environmental requirements, be economically viable and commercially available. Due to the technological development, the greater knowledge of the tracer technique and the increasing importance that environmental issues have assumed in recent years, some substances that were used in the past as tracers are not legally allowed and / or economically viable nowadays. Thus, this paper makes a survey of the state of the art with the goal of identifying tracers reported in the literature that are promising for application in the oil industry.

Keywords: Tracers, markers, hydrodynamic characterization, oil recovery.

1. Introdução

Os traçadores foram inicialmente empregados na hidrologia devido à necessidade de conhecimento da dinâmica das águas, tanto superficiais quanto subterrâneas, para a obtenção de informações como origens das fontes de águas, identificação de afluentes, delineamento de velocidades de fluxo de água, identificação de fontes poluidoras, entre outros (LEIBUNDGUT e SEIBERT., 2011; BEHRENS *et al.*, 2009; SILVA *et al.*, 2009; ALEY, 2002; ROLDÃO *et al.*, 1997).

Posteriormente a utilização de traçadores como ferramenta de diagnóstico se difundiu em diversos ramos da ciência e da indústria, tais como: a medicina diagnóstica, saneamento, biotecnologias, estudos toxicológicos, geociências e estudos diversos de processos ambientais, industriais e biológicos e engenharia de petróleo.

Marcadores e traçadores são substâncias usadas pelo homem para obter informação de maneira indireta sobre uma porção de matéria em repouso ou em movimento. O termo marcador é usado quando a substância marcadora está naturalmente presente no sistema em estudo (corpo ou meio fluido) e este se encontra em repouso.

Um exemplo de marcador é a datação de materiais coletados em sítios arqueológicos através da contagem dos átomos do ^{14}C ainda presentes em plantas, carvões, ossos, conchas e fósseis (FRANCISCO, *et al.*, 2005). Outro exemplo são os biomarcadores, que são compostos característicos de determinados organismos, cuja identificação em ambientes naturais permite inferências sobre a origem e os processos de evolução da matéria orgânica (RIBAS, 2012). Um terceiro, são as substâncias orgânicas, que podem ser usadas para detectar atividades antrópicas como resíduos provenientes, principalmente, da queima de combustíveis fósseis, derrames acidentais de petróleo e descarga de esgotos, entre outras origens, (MARTINS *et al.*, 2001).

Por outro lado, o traçador pode ou não estar presente no meio, neste caso ele recebe o nome de traçador natural ou artificial, respectivamente. Eles podem também estar associados à fase oleosa (traçadores lipossolúveis) ou à fase aquosa (traçadores hidrossolúveis), mas em ambos os casos estarão associados ao fluxo ou movimento de algum fluido base ou fluido em estudo.

Na indústria do petróleo, onde predomina o fluxo bifásico (óleo e água fluindo em conjunto), trabalha-se majoritariamente com os hidrossolúveis. Já os traçadores lipossolúveis têm como desvantagens: (1) são pouco utilizados, o que resulta em poucos resultados reportados na literatura, (2) são de difícil manipulação; (3) possuem alto limite de detecção em laboratório e (4) pelo fato da grande maioria ser tóxico ao homem e ao meio ambiente.

Em contrapartida, os traçadores hidrossolúveis têm como vantagens: (1) são mais utilizados, o que resulta em mais resultados reportados na literatura, (2) serem são de fácil manipulação e (3) possuem baixo limite de detecção em laboratório.

Conforme a Tabela I, os traçadores podem ser classificados em dois principais grupos: traçadores naturais e artificiais. Os traçadores naturais são substâncias que já se encontram naturalmente no ambiente estudado, ou seja, sem interferência intencional humana. Dentre os traçadores mais comuns deste tipo podemos citar: fauna e flora (através do acompanhamento de

espécies vegetais e animais), isótopos ambientais, temperatura e condutância específica (LEIBUNDGUT e SEIBERT, 2011, SILVA *et al.*, 2009). Na engenharia de reservatório, esse tipo de traçador fornece dados qualitativos e tem grande aplicabilidade para avaliações da qualidade da água subterrânea e na comparação das águas de injeção e produção (RIBEIRO *et al.*, 2013; SILVA *et al.*, 2009; LEIBUNDGUT e SEIBERT, 2011). A Tabela I apresenta a classificação dos principais traçadores naturais.

Os traçadores artificiais podem ser caracterizados como substâncias que são previamente estudadas e inseridas intencionalmente no ambiente em estudo. Dentre os traçadores mais comuns deste grupo podemos citar: pigmentos, sais, entidades biológicas, corantes, produtos químicos, entre outros. Esse tipo de traçador fornece dados quantitativos e além das aplicabilidades supracitadas para os traçadores naturais, pode ser utilizado para determinar o tempo de trânsito entre poços, localizar barreiras geológicas ou canais preferenciais, entre outros (HUTCHINS e DOVAN, 1991). Por outro lado, uma das principais desvantagens do uso de traçadores artificiais são os custos inerentes à compra e a aplicação do produto.

A partir da década de 50 a tecnologia de traçadores foi adaptada para a indústria de petróleo, ajudando a corrigir problemas operacionais, tais como: integridade de revestimento de poços; detecção de vazamento no caso de linhas/tanques; otimização da área de drenagem nos projetos de injeção de água e caracterização hidrodinâmica no caso de aquíferos, tanto de água doce quanto de água salgada, com foco na preservação dos corpos de água doce para fins nobres (abastecer a sociedade) e de água salgada para fins industriais (MELO *et al.* 2009; ZEMEL, 1995).

Um campo de petróleo passa inicialmente pela fase de descoberta, realizada pela equipe da exploração (geólogos e geofísicos) e em seguida a declaração de comercialidade da jazida é feita baseada nos dados levantados nos primeiros poços (poços exploratórios). Confirmada a viabilidade comercial da jazida, iniciam-se os processos de perfuração da malha de produção, composta de poços injetores e produtores alternados entre si. Inicia-se então, a etapa de produção (DAKE, 1978; MUSKAT, 1982; LAKE, 1989; ROSA, 2006).

No início da vida produtiva de um poço produtor de hidrocarboneto a pressão do reservatório implementa a produção desse poço, mas com a queda dessa pressão devido a produção, se torna necessária a injeção de um fluido pressurizado (normalmente a água) através de poços injetores, para manter a pressão no reservatório e a continuidade da produção.

Na maior parte da vida desse produtor vai existir uma relação volumétrica direta entre a água injetada e o óleo produzido, até que a água injetada, em função da sua menor viscosidade em relação ao óleo, atinge o poço produtor através de caminhos preferenciais (DAKE, 1978; MUSKAT, 1982; LAKE, 1989; ROSA, 2006). A partir daí, ocorre um declínio acentuado na produção do petróleo, como mostra a Figura 1. Neste momento, é necessário otimizar a área de drenagem através de intervenções do tipo: adensamento de malhas (perfuração de novos poços); reabertura e fechamento de poços já existentes; alterações de vazões; entre outros.

Assim, para determinar corretamente o tipo de intervenção a ser realizada para melhorar a produtividade, é preciso ter o conhecimento das características do reservatório em questão. Para esta finalidade, aplica-se a tecnologia de uso de traçadores, por ser a única ferramenta que percorre efetivamente os canais porosos. (SERRES-PIOLE *et al.*, 2010; DU *et al.*, 2005; MELO *et al.*, 2001).

Em várias fases da vida produtiva de um campo a tecnologia de traçadores tem um grande potencial de aplicação em equipamentos, linhas, poços, reservatório e aquíferos associados ou vizinhos. A Figura 1 mostra fases da vida produtiva de um campo de petróleo.

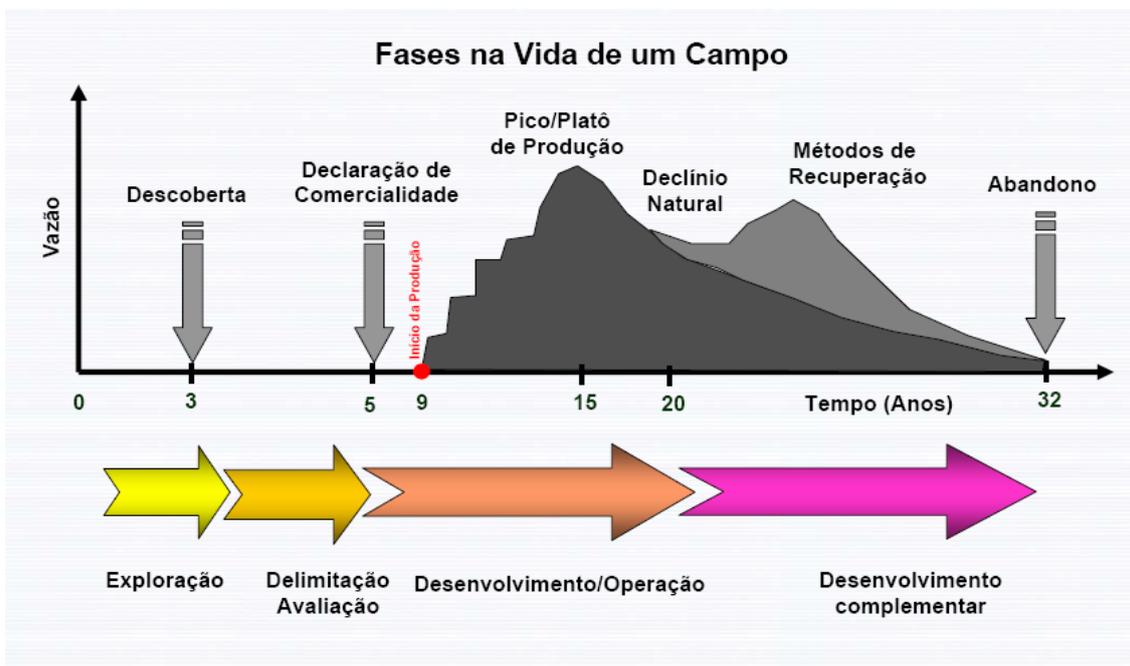


Figura 1: Fases da vida de um reservatório de petróleo (ALMEIDA, 2004)

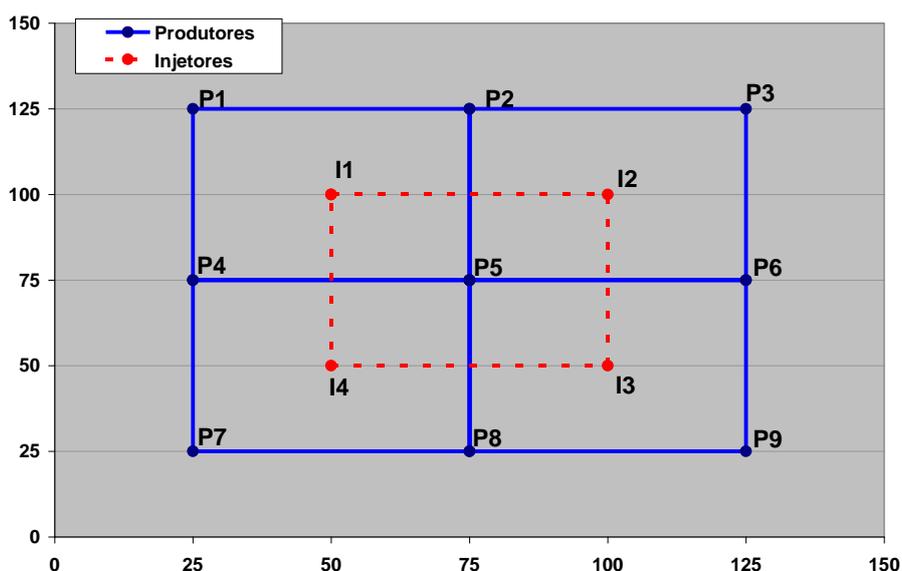


Figura 2: Esquema de malha de 5 poços associados a produção de petróleo.

A Figura 2 apresenta um esquema de uma malha de poços de injeção de um campo. A malha vista na Figura 2 é do tipo “five spot”, que contém poços de injeção e produção intercalados entre si, sendo um injetor para 4 produtores adjacentes.

A partir de um balanço mássico dos traçadores injetados na malha, é possível caracterizar hidrodinamicamente o reservatório: (1) confirmação das interconexões entre os poços/zona, ou presença de barreiras ou descontinuidade das zonas, (2) tempo de residência, (3) tendência direcional/preferencial do fluxo, (4) contribuição de cada poço injetor em cada poço produtor (informações cruzadas), (5) identificação e quantificação de falhas e/ou canais preferenciais e (6) avaliação da eficiência de varrido da água de injeção através do balanço volumétrico, e por consequência identificação de áreas ou bolsões não contatados ou com óleo original. (SERRES-PIOLE *et al.*, 2010; DU *et al.*, 2005; MELO *et al.*, 2001).

A Figura 3 representa uma simulação hidrodinâmica de injeção de água nos poços injetores supondo um balanço de vazões ideal (toda água injetada é produzida) e uma homogeneidade do reservatório. Neste caso, o uso de traçadores naturais permite saber apenas se a água injetada chegou ou não nos poços de produção, independente de sua origem. Já com os traçadores artificiais podem informar a contribuição de cada poço injetor na produção de cada poço de produtor.

Na simulação do exemplo descrito pela Figura 3 foram assumidas as considerações: (1) os quatro poços injetores injetam com a mesma vazão, (2) toda a água injetada nos quatro poços injetores é produzida nos nove poços produtores, (3) o arcabouço rochoso do reservatório é homogêneo, (4) cada poço da extremidade (P1, P3, P7 e P9) produz um quarto da vazão injetada em um dos injetores, (5) cada poço do meio-extremo (P2, P4, P6 e P8) produz dois quartos da vazão injetada em um dos injetores e (6) o poço central produz quatro quartos da vazão injetada em um dos injetores.

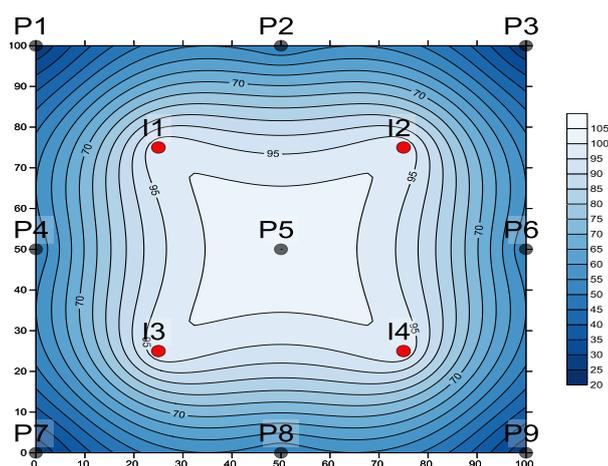


Figura 3: Simulação de injeção de água nos poços injetores.

Já é consenso na indústria petrolífera que as informações geradas pelos traçadores são cruciais para o gerenciamento dos recursos hídricos da produção de petróleo. As primeiras aplicações em campo começaram na década de 60, gerando dados qualitativos. Porém, esta tecnologia ainda

não está amplamente implantada devido à falta de substâncias traçadores que atendam às exigências técnicas, econômicas e ambientais. Nesse sentido, apresentamos uma discussão sobre o estado da arte dos traçadores aplicados a indústria do petróleo.

2. Estado da técnica

Com a necessidade de dados quantitativos, e a crescente importância que as questões ambientais vêm assumindo nos últimos anos, algumas substâncias que eram utilizadas como traçadores não são mais legalmente permitidas e/ou economicamente viáveis. Esta situação se confirma quando analisamos um caso da Petrobras.

A primeira aplicação de traçadores hidrossolúveis na Petrobras para caracterização hidrodinâmica de reservatório de petróleo aconteceu em 1969 no campo de Carmópolis, localizado no estado de Sergipe. Com o objetivo de avaliar as tendências direcionais de uma área do reservatório, foram injetados quatro traçadores: nitrato de sódio (NaNO_3), sulfato de sódio (NaSO_3), formaldeído (CH_2O) e iodeto de potássio (KI) em quatro diferentes poços injetores. O método de análise desta aplicação foi qualitativo, e foram detectados nos poços de produção apenas três dos quatro traçadores aplicados. O formaldeído foi o traçador que não atingiu o poço de produção (MEZZOMO *et al.*, 2001, MELO *et al.*, 2001).

Levando em consideração o desenvolvimento da técnica de utilização de traçadores e evolução da legislação ambiental no sentido de minimizar os impactos ambientais seguindo os princípios da não-interferência, a aplicação destas substâncias não seria econômica e tecnicamente viável atualmente, devido as seguintes implicações:

- ✓ Formaldeído: atualmente é proibida a utilização em ambientes abertos devido aos riscos à saúde e ao meio ambiente (FISPQ - <<http://www.merck-performance-materials.com/>>).
- ✓ Nitrato de sódio: é instável como traçador porque faz parte do metabolismo dos microrganismos presentes no reservatório (SOUZA, *et al.*, 2010).
- ✓ Sulfato de sódio: para aplicações em reservatório de petróleo, onde na maioria dos casos se injeta água do mar, o sulfato já se encontra naturalmente presente em grande quantidade, inviabilizando economicamente a aplicação desta substância como traçador artificial (MEZZOMO, 1987; SILVA *et al.*, 2009; MELO *et al.*, 2001). Além disso, a presença do sulfato é indesejável porque pode formar e precipitar sulfato de bário nas vizinhanças dos poços de produção, o que pode acarretar a colmatagem dos mesmos (RIBEIRO, 2013).
- ✓ Iodeto de potássio: é um bom traçador para aplicações de laboratório. O limite de detecção é alto (ppm), o que inviabiliza o seu uso em aplicações de campo por questões econômicas (MELO *et al.*, 2001, SOUZA *et al.*, 2013).

De 1969 até hoje em dia, houve uma grande evolução na estratégia e metodologias de aplicação em campo e de avaliação dos resultados, porém o número de traçadores disponíveis que

atenda a atual legislação não aumentou. Neste sentido a proposta deste trabalho é fazer o levantamento do estado da técnica com o objetivo de identificar traçadores reportados na literatura que sejam promissores para aplicação na área de petróleo.

3. Definição e classificação dos traçadores

De acordo com a definição convencional, até alguns anos atrás, um bom traçador hidrossolúvel deveria atender aos seguintes pré-requisitos (MELO, *et al.* 2001, 2009):

- (1) ter boa solubilidade no meio aquoso (solubilidade exclusiva);
- (2) não estar presente no sistema em estudo (concentração natural);
- (3) ser estável nas condições de uso (estabilidade na formação);
- (4) não ser reativo com o sistema em estudo (reatividade);
- (5) ter facilidade de análise quantitativa em baixas concentrações (limite de detecção);
- (6) ser seguro para os seres humanos (segurança);
- (7) ter fácil manuseio (operacionalidade)
- (8) ser economicamente viável

Hoje, com o aumento das restrições da legislação ambiental, além destes oito requisitos, é importante que a substância traçadora continue sendo estável no mínimo no local/tempo de aplicação. Porém, é crucial que ela seja instável, ou seja, degradável, nas condições de descarte, seja ela na superfície, no subsolo ou no mar. Esta característica de “não persistência” é o que caracteriza o novo conceito de substâncias “**verdes**” (BAIRD & CANN, 2011).

(1) Solubilidade exclusiva;

A solubilidade é um dos mais importantes parâmetros a ser analisado pois traduz a afinidade entre o traçador (soluto) e a fase que está sendo estudada (solvente). Por definição, um bom traçador deve representar bem o comportamento da fase que ele vai acompanhar/monitorar e isso só vai acontecer se houver uma boa interação soluto/solvente. Neste caso, o traçador ideal deve ser solúvel apenas (ou preferencialmente) na fase água (MARTINS, 2013). Outro ponto importante é na estratégia de aplicação, onde um produto que não tenha uma boa solubilidade aumenta sobremaneira os problemas operacionais da operação de injeção em campo (Melo *et al.*, 2001).

(2) Concentração natural

A concentração natural de uma substância em um determinado meio pode ser considerada como a carga que está naturalmente presente no sistema sem que haja interferências antropogênicas. A presença da substância traçadora acima de certo valor (background) no local de aplicação inviabiliza o seu uso para aquela aplicação em particular.

(3) *Estabilidade com o tempo/temperatura*

Uma substância é estável quando ela não se degrada espontaneamente ao longo do tempo quando submetida à temperatura e pressão de aplicação. No caso de traçadores hidrossolúveis, como a água é um fluido incompressível, a variação com a pressão não é relevante. No caso de traçadores radioativos, deve-se avaliar se o tempo de decaimento é compatível com as necessidades da aplicação.

(4) *Interação com a formação*

Entende-se por estabilidade na formação, qualquer tipo de interação que possa ocorrer entre a solução e a formação subterrânea (rocha e/ou fluidos), seja ela física (adsorção), química (reatividade) ou biológica (reações metabólicas). Para esse tipo de formações, onde a superfície de contato é carregada negativamente, exclui-se a possibilidade de utilização de íons positivos (cátions) devido ao grande potencial de adsorção destes elementos na superfície das rochas, ocasionada pela de sua carga eletrônica.

(5) *Limite de detecção*

É a menor concentração detectável em laboratório usando o método de detecção implantado.

(6) *Segurança*

O produto deve ser inofensivo ao homem e ao meio ambiente, ou ao menos não oferecer riscos quando utilizadas medidas de segurança, em todas as fases da aplicação: preparo, manuseio, operação de aplicação, amostragem e pós-aplicação.

7) *Operacionalidade*

A substância traçadora deve ser de fácil manuseio nas condições de aplicação. Características como volatilidade, alto potencial de oxidação, explosividade e outras, não são desejadas.

(8) *Viabilidade econômica*

O custo do traçador deve ser baixo o suficiente para justificar custo-benefício.

(9) *Estabilidade na superfície*

Além de se esperar que a substância traçadora seja estável nas condições de aplicação, espera-se que a mesma seja instável ao sair do sistema, ou seja, que ela tenha capacidade de degradação (não persistência) nas condições de superfície (fora do sistema). Esta característica tem um cunho ambiental de não interferência no sistema.

Os traçadores hidrossolúveis artificiais se classificam basicamente em 4 grupos distintos: (1) Traçadores biológicos, (2) Traçadores radioativos, (3) Traçadores fluorescentes e (4) Traçadores químicos. Para o caso específico de reservatório de petróleo (Tabela I), os traçadores biológicos não se aplicam e, por isso não serão abordados neste estudo.

Tabela I: Classificação teórica de traçadores hidrossolúveis artificiais para reservatórios de petróleo (LEIBUNDGUT e SEIBERT, 2011; SILVA *et al.*, 2009; DU *et al.*, 2005, MEZZOMO, 1987).

Nº	TRAÇADORES HIDROSSOLÚVEIS ARTIFICIAIS			Solubilidade exclusiva (g/100 ml/20°C)	Concentração natural	Estabilidade (tempo/ temperatura)	Interação com a formação	Limite detecção (ppb)	segurança (homem)	Operação/manuseio	viabilidade econômica	Instabilidade na superfície	Final
	GRUPO	SUBGRUPO	TRAÇADOR										
1	RADIOATIVOS	RADIONUCLÍDEOS	tritio (³ H)	total	muito baixo	estável	não reativo	ppt	razoável	razoável	viável	razoável	Ok!
2			cromo-51 (⁵¹ Cr)	solúvel	não existe	estável	não reativo	ppt	Toxico	ruim	viável	baixa	X
3			brometo-82 (⁸² Br)	solúvel	não existe	estável	não reativo	ppt	Toxico	ruim	viável	baixa	X
4			índio-131 (¹³¹ I)	solúvel	não existe	estável	não reativo	ppt	Toxico	ruim	viável	baixa	X
5			cobalto-57 (⁵⁷ Co)	solúvel	não existe	estável	não reativo	ppt	Toxico	ruim	viável	baixa	X
6			cobalto-60 (⁶⁰ Co)	solúvel	não existe	estável	não reativo	ppt	Toxico	ruim	viável	baixa	X
7			Césio-137	solúvel	não existe	estável	não reativo	ppt	Toxico	ruim	viável	baixa	X
8			Césio-134	solúvel	não existe	estável	não reativo	ppt	Toxico	ruim	viável	baixa	X
9		RADIONUCLÍDEOS ATIVÁVEIS (Terras raras)	Europio	pouco solúvel	não existe	estável	reativo	ppt	inofensivo	inofensivo	viável	alta	X
10		Lantânio	pouco solúvel	não existe	estável	reativo	ppt	inofensivo	inofensivo	viável	alta	X	
11	QUÍMICOS	ISOTOPO ESTÁVEL	água deuterada	total	alta	estável	não reativo	ppm	inofensivo	inofensivo	inviável	alta	X
12		INORGÂNICOS	cloreto (sódio)	solúvel	alta	estável	não reativo	ppm	inofensivo	inofensivo	inviável	alta	X
13			brometo (potássio)	solúvel	baixo	estável	não reativo	ppm	inofensivo	inofensivo	viável	alta	X
14			iodeto (potássio)	solúvel	baixo	estável	não reativo	ppm	inofensivo	inofensivo	viável	alta	Ok!
15			nitrito(sódio)	solúvel	alta	instável	reativo	ppm	inofensivo	inofensivo	inviável	alta	X
16			sulfato (sódio)	solúvel	alta	instável	reativo	ppm	inofensivo	inofensivo	inviável	alta	X
17			tiocianato (sódio)	solúvel	baixo	estável	não reativo	ppm	inofensivo	inofensivo	viável	alta	Ok!
18		ORGÂNICO IÔNICO	ácido fluorbenzoico	pouco solúvel	não existe	estável	reativo	ppb	Toxico	ruim	viável	alta	X
19	ORGÂNICO NÃO IÔNICO	Álcoois	excelente	não existe	instável	não reativo	ppm	inofensivo	ruim	viável	alta	X	
20	FLUORESCENTES	CORANTES	naftionina	solúvel	não existe	estável	não reativo	ppb	inofensivo	razoável	viável	alta	Ok!
21			piranina	solúvel	não existe	estável	não reativo	ppb	inofensivo	razoável	viável	alta	Ok!
22			uranina	solúvel	não existe	estável	não reativo	ppb	inofensivo	razoável	viável	alta	Ok!
23			eosina	solúvel	não existe	estável	não reativo	ppb	inofensivo	razoável	viável	muito alta	Ok!
24			amidrodamina G	pouco solúvel	não existe	pouco estável	não reativo	ppb	tolerável	razoável	viável	baixa	X
25			rodamina B	pouco solúvel	não existe	instável	não reativo	ppb	Toxico	razoável	viável	baixa	X
26			rodamina WT	pouco solúvel	não existe	instável	não reativo	ppb	Tóxico	razoável	viável	muito baixa	X
27			sulforodamina B	pouco solúvel	não existe	instável	não reativo	ppb	tolerável	razoável	viável	baixa	X

3.1 Traçadores radioativos

O uso de traçadores radioativos teve sua evolução atrelada ao desenvolvimento da tecnologia nuclear (Guidebook-IAEA 2004). Segundo *SILVA et al. 2009*, os traçadores radioativos são átomos ou moléculas marcados isotopicamente e cujos átomos estudados são radioativos, sendo o tipo de traçador mais utilizado em testes de campo por apresentar baixos limites de detecção. Além dos pré-requisitos definidos anteriormente para um bom traçador, a escolha do radioisótopo a ser utilizado depende: (1) das propriedades do material, (2) do tipo e intensidade da energia de radiação e (3) do tempo de meia vida. Ainda segundo *SILVA et al. 2009*, os traçadores radioativos são bons para medidas contínuas, pois emitem radiações (gama ou beta), que tem grande sensibilidade de detecção e baixa interferência.

Dentro dos radioativos temos os chamados ativáveis, cujo conceito é utilizar a substância na sua forma química natural e só transformá-la (ou ativá-la) em radioativa no momento da análise em laboratório. Este conceito é teoricamente muito interessante, mas na prática os elementos que permitem esta ativação posterior (terras raras) são cátions. Os cátions não são recomendados como traçadores por apresentarem grande potencial de adsorção na superfície da rocha carregada negativamente.

As principais vantagens da utilização deste tipo de traçador são: extraordinária sensibilidade de detecção, permitindo a injeção de quantidades muito pequenas; possibilidade de medida “*in situ*”; e o fato da medida do traçador ser seletiva não causando interferência com outros materiais contidos na água, radioativos ou não. Por outro lado, as desvantagens de sua utilização são: necessidade de autorização para aquisição e aplicação do material radioativo; dificuldade de manuseio/operacionalidade e a possibilidade de contaminação do meio ambiente. Os isótopos de meia vida curta devem ser adquiridos e utilizados em datas específicas; os equipamentos de detecção em geral são mais caros que os utilizados para detecção dos traçadores não radioativos (*POLI, 1989*). Devido às desvantagens citadas, o trítio é praticamente o único traçador desta categoria, aplicado até o momento, que é considerado um bom traçador. Os demais: ou têm um tempo de meia vida muito pequeno, da ordem de dias, ou muito grande, da ordem de dezenas/centenas de anos, ou possuem uma radioatividade danosa à saúde (Tabela I).

De acordo com Mezzomo (1987), o que faz o trítio (^3H) ser o traçador de melhor desempenho entre os radioativos e, por isso, o mais utilizado é o fato de ele ser um dos isótopos da água. Além disso, este elemento é facilmente detectável em baixas concentrações durante a sua meia vida de 12,4 anos, é barato e requer vestimentas pouco espessas devido à emissão de uma radiação de baixa intensidade, ou seja, não ultrapassa a pele. Dentre as diversas aplicações, podemos destacar a utilização do trítio como traçador na recuperação secundária (referência) do petróleo e a aplicação em águas subterrâneas. É importante ressaltar que os elementos que produzem radiação do tipo gama (γ) são inviáveis para serem utilizados como traçadores devido ao tipo e intensidades da radiação específica de cada isótopo.

Tabela II: Traçadores radioativos e suas características (SILVA et al., 2009)

TRAÇADOR	Tipo de radiação	Intensidade de radiação (keV)	Meia vida (anos)
1. cabalto 57	γ	(121,1 - 136,5)	0,75
2. cabalto 60	β, γ	(317,9); (1173,2 - 1332,4)	5,27
3. carbono-14	β	157	5600
4. trítio	β	18	12,31
5. cromo-51	β, γ	320	0,075
6. brometo-82	γ	550 - 1320	0,004
7. índio-131	β, γ	(606); (364,5)	0,02
8. Césio-137	β	1174	30,07
9. Césio-134	β	2059	2,0648

Dos traçadores radioativos citados na Tabela II, o trítio é o único que atende a todos os pré-requisitos de um bom traçador, pois seu tipo e intensidade de radiação não oferecem grandes riscos aos seres humanos, desde que tomadas medidas adequadas de prevenção, e tem um tempo de meia vida que atende a maioria dos casos de aplicações.

3.2 Traçadores químicos

Os traçadores químicos são compostos não-radioativos que são detectáveis por análise química, como por exemplo: ânions (principalmente os haletos) ou moléculas orgânicas. Esse tipo de traçador apresenta, geralmente, limitações de estabilidade térmica, reatividade em potencial e alto limite de detecção. Em contrapartida, o baixo custo do material a ser injetado permite a injeção em grandes quantidades, o que compensa a falta de sensibilidade do método. A análise dos traçadores químicos pode ser feita por cromatografia líquida de alta eficiência, ressonância magnética nuclear e espectrometria de massas. (SILVA *et al.* 2009).

De acordo com Mezzomo (1987), podemos classificar os traçadores químicos em três categorias: (1) químicos inorgânicos, (2) químicos orgânicos não iônicos e (3) químicos orgânicos iônicos.

Dentro da primeira categoria (químicos inorgânicos), os ânions de um modo geral são os mais indicados pelo fato de serem menos suscetíveis à adsorção nas superfícies negativamente carregadas dos minerais. Dentre eles destacam-se os haletos Cl^- , Br^- e I^- o tiocianato (SCN^-) e os nitratos (NO_3^-). Os haletos em geral são baratos, pouco adsorvíveis e têm um limite de detecção relativamente alto, e com exceção do cloreto, apresentam concentrações naturais (background) desprezíveis. O iodeto de potássio e o brometo de potássio são muito utilizados para aplicação em reservatórios, além disso, os brometos são utilizados no estudo de processos ambientais como erosão, transporte de massa, entre outros (SILVA *et al.* 2009). O tiocianato é conhecido quimicamente como um pseudo-haleto porque suas propriedades são semelhantes, ou seja, possui baixa adsorção. Além disso, é barato e raramente encontrado em águas de reservatório de petróleo, o que o torna um

traçador razoavelmente bom (HUTCHINS e DOVAN,1991). Os inconvenientes do uso desse elemento são devido à alta salinidade natural encontrada nos reservatórios de petróleo, o que diminui a intensidade de sua coloração característica, e provoca a formação de precipitados insolúveis na presença de ferro e zinco (MEZZOMO,1987), além de possuírem um limite de detecção relativamente alto. Os compostos nitrogenados apesar de serem de baixo custo, apresentam implicações que inviabilizam seu uso como traçadores, especialmente para reservatório de petróleo devido a dois fatores limitantes: primeiro porque o nitrato serve de substrato para algumas bactérias e para evitar sua degradação biológica é preciso aplicar junto com um bactericida, e segundo porque o reservatório de petróleo é um ambiente redutor, o que faz com que o nitrato se transforme em nitrito, podendo mascarar a leitura do traçador (HUTCHINS e DOVAN,1991).

Na segunda categoria (químicos orgânicos não iônicos) são indicados para aplicação em reservatórios de petróleo, os álcoois normais: etílico e propílico, porque são insolúveis na fase óleo. Cabe ressaltar que com a possível exceção do isopropílico, os demais álcoois estão sujeitos à degradação biológica através de bactérias aeróbicas tornando necessária a aplicação conjunta de sequestradores de oxigênio e/ou bactericidas. O inconveniente do uso de álcoois como traçadores é a sua característica de inflamabilidade e sua participação na composição de certos fluidos utilizados no tratamento de poços de petróleo. Ainda na categoria dos não iônicos, temos o grupo dos halocarbonetos, mais precisamente, os fluorobezóicos com adições de flúor na molécula. Todos possuem baixos níveis de adsorção tanto em silicatos como em carbonatos, não se degradam, têm detecção razoavelmente sofisticada, via cromatografia gasosa à base de captura de elétrons, e baixo limite de detecção.

Na terceira categoria do grupo dos químicos (orgânicos iônicos), temos como representantes a família do ácido fluorobenzóico, com dezesseis elementos, sendo o principal representante, o ácido 2-fluorobenzoico. Cabe ressaltar que o grupo dos ácidos fluobenzoicos apesar de estar sendo aplicado ainda possui pouca literatura a respeito (GALDIGA, 1998; MEZZOMO,1987).

Tabela III: Lista de traçadores químicos e suas características técnicas

TRAÇADOR	concentração natural	ecotoxicidade (-)	método de análise	interação com o meio
1. deutério	alto	inofensivo	cromatografia de íons (ppm)	baixo
2. cloreto	alto	inofensivo	cromatografia de íons (ppm)	baixo
3. iodeto	baixo	inofensivo	cromatografia de íons (ppm)	baixo
4. brometo	baixo	tóxico	cromatografia de íons (ppm)	baixo
5. nitrato	médio	inofensivo	cromatografia de íons (ppm)	alto
6. sulfato	médio	inofensivo	cromatografia de íons (ppm)	alto
7. tiocianato	não existe	inofensivo	cromatografia de íons (ppm)	baixo
8. borato	baixo	tóxico	cromatografia de íons (ppm)	baixo
9. ácido fluorbenzóico	não existe	tóxico	cromatografia de íons (ppm)	alto
10. álcoois	baixo	tolerável	cromatografia de íons (ppm)	baixo

Dos traçadores químicos citados na Tabela III, podemos perceber que nenhum deles atende integralmente aos requisitos devido ao seu alto limite de detecção, predominantemente na ordem de ppm (parte por milhão). Dentre eles, os que se destacam como mais próximos do ideal são o iodeto e o tiocianato, que apresentam limitações apenas relacionadas ao limite de detecção.

3.3 Traçadores fluorescentes

A fluorescência é uma luminescência que ocorre quando a luz é recebida e emitida em diferentes frequências de onda. As substâncias utilizadas para fins de rastreamento estão situadas dentro da faixa de luz visível entre o maior ultravioleta e os comprimentos de onda infravermelhos (~ 350 – 750 nm). Os traçadores fluorescentes são caracterizados pela faixa específica de comprimento de onda de excitação e emissão. O efeito fluorescente ocorre apenas enquanto as partículas estiverem sendo impulsionadas por uma fonte de energia de excitação, por isso, é um efeito transitório em comparação com efeitos de vida longa como a fosforescência. A intensidade da emissão fluorescente se comporta de maneira linear envolvendo a intensidade da luz incidente e a concentração do traçador ao longo de um largo intervalo de tempo (LEIBUNDGUT e SEIBERT, 2011).

Os traçadores fluorescentes, devido ao seu usual baixíssimo limite de detecção (ppt para soluções padrão de laboratório e ppb para soluções de campo), são facilmente analisados através do aparelho espectrofluorímetro. A alta sensibilidade analítica desse tipo de traçador torna sua análise simples e de baixo custo (SILVA *et al.* 2009).

A literatura mais antiga considerava os traçadores fluorescentes instáveis com relação à temperatura e ao pH, porém trabalhos mais recentes têm mostrado que embora exista uma variação sensível na curva de fluorescência em função da variação destes dois parâmetros, este desvio é reversível. A fluorescência é recuperada quando a temperatura e o pH retornam aos valores originais nos quais a curva de calibração foi levantada em laboratório (SMITH e PRETORIUS, 2002; ALEY, 2002; BATISTELA, 2007). Outra desvantagem apontada pela literatura em relação aos fluorescentes seria a interação com os poros das rochas das formações subterrâneas, e como consequência, a limitação de uso a casos em que o tempo de residência curto e a reservatórios que possuam falhas e canais preferenciais (SILVA *et al.* 2009). Esse quadro, porém vem mudando em função de um melhor entendimento do processo da adsorção. A adsorção é um fenômeno físico-químico reversível neste caso, ou seja, não gera um consumo e sim um atraso do banco da solução traçadora em função da aderência de algumas moléculas na rocha (MELO, 2008). Esse atraso vem sendo contornado devido a uma mudança na estratégia de injeção, que é feita em pulsos (alta concentração e pequenos volumes) ao invés de bancos (baixa concentração e grandes volumes) como era feita antigamente (MELO, *et al.* 2001). Neste caso, mesmo que algumas moléculas sofram adsorção, a concentração é grande o suficiente para superar este fenômeno e chegar ao seu destino sem alterar o tempo de residência.

Na indústria do petróleo, o uso deste grupo tem aumentado nos últimos anos para fins de caracterização hidrodinâmica de formações subterrâneas, conforme podemos observar em Melo, *et al.* (2008) - Avaliação de traçador para caracterização de reservatórios de petróleo; Pioles, *et al.* (2011) - Watertracers in oilfield applications; Melo, *et al.* (2013) - Avaliação hidrodinâmica de aquífero carbonático (Formação Jandaíra) usando traçador artificial (Melo *et al.*, 2012 - Artigo interno Petrobras).

Algumas propriedades que devem ser consideradas para a determinação do traçador ideal e requeridas para traçadores artificiais em geral e para o exemplo de traçadores fluorescentes em especial. A tabela VI apresenta um levantamento das características dos principais traçadores do grupo dos fluorescentes.

Tabela VI: lista de traçadores fluorescentes e suas características técnicas (LEIBUNDGUT e SEIBERT, 2011).

TRAÇADOR	limite de detecção (ppb)	ecotoxicidade (-)	sensibilidade a luz (-)	absorção (-)
1. uranina (fluoresceína)	0,001	inofensivo	alta	muito boa
2. eosina	0,01	inofensivo	muito alta	boa
3. piranina	0,06	inofensivo	alta	boa
4. naftionina	0,2	inofensivo	alta	muito boa
5. amidorodamina G	0,005	tolerável	baixa	satisfatória
6. rodamina B	0,02	tóxico	baixa	insuficiente
7. rodamina WT	0,02	tóxico	muito baixa	insuficiente
8. sulforodamina B	0,03	tolerável	baixa	insuficiente

Dos traçadores fluorescentes citados na Tabela VI, a uranina desempenha um papel dominante entre os traçadores fluorescentes, devido a sua maior intensidade de fluorescência associada a uma baixa interação com a rocha e um baixo limite de detecção (LEIBUNDGUT e SEIBERT, 2011).

É digno de nota, que de acordo com pesquisas na base Science Direct (<<https://www.onepetro.org/>>), uma das maiores bases de revistas e jornais científicos, existem registros do uso de traçadores fluorescentes para caracterização de aquíferos e de águas em geral.

3.4 Histórico de aplicação de campo

A Tabela V apresenta um resumo dos registros das aplicações de campo na área de petróleo extraído da Onepetro, uma das principais bases de pesquisa na área de petróleo, e complementada com informações do DU., *et al.* (2005).

Pode-se perceber uma redução na aplicação em trabalhos de campo de uma forma geral, e uma tendência de não utilizar traçadores radioativos. Esta redução pode ser atribuída à dificuldade de identificação de uma substância que atenda a todos os requisitos de um bom traçador. Em relação ao uso dos radioativos, se justifica pela inconveniência operacional devido a sua natureza.

Tabela V: Histórico do uso de traçadores hidrossolúveis artificiais para reservatórios de petróleo aplicados em campo (DU *et al.*, 2005).

Nº	LOCAL	AUTOR	DATA	SUBSTÂNCIA TRAÇADORA
1	USA, Texas	Ford, W.O.J	1966	-
2	USA, Wyoming	Wagner, O.R. et al	1974	<u>trítio</u> , etanol tritiado, criptônio 85
3	Canadá,	Wagner, O.R et al	1977	<u>trítio</u> , etanol tritiado
4	USA, Wyoming	Wagner, O.R. et al	1977	<u>trítio</u> , iodeto de potássio, álcool isopropílico, nitrato
5	USA	Wagner, O.R. et al	1977	<u>trítio</u> , nitrato de amônio, iodeto de potássio, tiocianato de amônia
6	USA, Montana	D'Hooge, J.A. et al	1979	<u>trítio</u> , carbono 14, cobalto 57, cobalto 60
7	USA, Texas	Stiles, L.H. et al	1983	<u>trítio</u>
8	USA	Brigham, W.E. e Smith, D..H.	1984	tiocianato de amônia, iodeto potássio
9	Brunei	Gesink, J.C.J. et al	1985	cobalto 60
10	Canada, Alberta	Jonason, H.P.	1986	<u>trítio</u>
11	Japan	Ohno, K. et al	1987	NaCl, NH ₄ SCN, KI, KNO ₂
12	USA, Novo México	Belser, R.A. et al	1988	<u>trítio</u>
13	USA	Asgarpour, S.	1988	<u>trítio</u> , Co-60, Eu-152, Eu-154, Cs-134, Cs-137
14	Noruega	Tinker, G.E.	1988	<u>trítio</u> , iodo radioativo 125
15	USA, Wyoming	Saadn N., Pope, G.A. et al	1990	<u>trítio</u> , tiocianato, álcool etílico, álcool metílico
16	USA, Califórnia	Hutchins, R.D.,	1991	nitrato, brometo, tiocianato e metano
17	USA, Califórnia	Hutchins, R.D.	1991	<u>trítio</u> , nitrato, tiocianato, metano, etanol
18	USA, Califórnia	Perkins, E.H.	1992	cloreto, brometo, bora e sílica
19	Canadá, Alberta	Wood, K.N. et al	1993	<u>trítio</u> , céσιο, cobalto

Tabela V: Histórico do uso de traçadores hidrossolúveis artificiais para reservatórios de petróleo aplicados em campo (DU *et al.*, 2005). (continuação)

Nº	LOCAL	AUTOR	DATA	SUBSTÂNCIA TRAÇADORA
20	Noruega	T. Bjornstad	1996	<u>trítio</u>
21	Venezuela	Vilele, M.A. et al	1999	<u>trítio</u> , tiocianato, álcool isopropílico
22	USA, Novo México	Cheung, S. et al	1999	Halogênios (I, Br, Cl), Rodamina
23	USA, Alasca	T. Bjornstad	2000	<u>trítio</u> , cabalto 57, cobalto 60, carbono 14
24	Noruega	Turdal, T.	2001	<u>trítio</u> , ácido fluorbenzoico(4), NaSCN, S14CN-
25	Arábia Saudita	Rahim, Z.	2001	traçador radioativos
26	Brasil	Melo, M.A., et al	2001	<u>trítio</u> , fluoresceína e iodeto de potássio
27	USA, Texas	Liassov, P.A. et al	2002	<u>trítio</u> , NaSCN, Álcool isopropílico, álcool terc-butílico
28	Venezuela	Hernandez, C. et al	2002	ácido Fluorbenzoico (2, 4 e 3&4di), PMCP, PMCH
29	Austrália	Joseph, S.	2003	<u>trítio</u> , NaSCN, Co-60, Co-57, Co-58
30	Noruega	M.H.Hodder., et al	2004	nitrato de sódio
31	Brasil	R.M.Moreira e A.M.F.Pinto	2005	tiocianato , ³⁵ S e ácido fluorbenzóico
32	Argentina	M.F.Badessich., et al	2005	tiocianato de amônia, <u>trítio</u>
33	México	V.F. Samaniego	2005	nitrogênio e perfluorocarbono
34	Holanda	H. Cubilloset al	2007	ácido fluorbenzóico
35	México	E. Meza et al	2007	ácido fluorbenzóico
36	Arábia Saudita	H. Zaberiat al	2013	ácido fluorbenzóico
37	Noruega	O. Vazquezat al	2013	KCl
38	Noruega	A. Graue et al.	2014	²² Na e ⁶⁰ Co
39	Texas/USA	A.S. Zakaria et al	2014	KCl
40	Noruega	Huseby et al	2014	ácido fluorbenzóico (2-FBA)

5. Considerações finais

O ponto chave para obter sucesso com a aplicação de traçadores é a escolha da substância mais adequada ao caso. Essa escolha é norteada pelos pré-requisitos citados na literatura acrescida do conceito de não interferência, ou seja, uso de um traçador verde (não persistência no sistema).

A seleção do tipo de traçador para ser aplicado em um meio depende do tipo de aplicação, das condições específicas do reservatório, do objetivo do estudo e do tipo de dados a serem levantados.

Muitos parâmetros naturais do ambiente em estudo podem influenciar no comportamento do traçador uma vez injetado, são eles: temperatura, pressão, pH, tipo de rocha, força iônica, salinidade da água, atividades biológicas, entre outros.

Após a seleção da substância traçadora a partir dos pré-requisitos definidos na literatura, é necessário estudo prévio de laboratório e/ou de campo nas condições de aplicação (aquíferos ou reservatórios) e de descarte para confirmar o comportamento da substância escolhida (ecotoxicidade).

Traçadores radioativos

Esse grupo foi o primeiro a ser aplicado em reservatório apesar de ter limitação técnica. Não existem, hoje, novos candidatos a traçadores em função das características como tempo de meia vida, tipo e intensidade de radiação. O trítio é o único traçador viável deste grupo para aplicação em formações subterrâneas (aquíferos e reservatórios).

Traçadores químicos

Esse grupo apresenta um número maior de produtos candidatos, mas a grande limitação continua sendo o limite de detecção para análise em laboratório, o que demanda grandes massas de produto a serem injetadas gerando problemas operacionais e econômicos.

Traçadores fluorescentes

De acordo com a Tabela II, o grupo dos fluorescentes, apesar de não obter um limite de detecção tão pequeno como o dos radioativos, possuem um limite de detecção mil vezes maior que o grupo dos químicos. Apesar das desvantagens relacionadas a esse grupo de traçadores, vimos na literatura recente, que elas são contornáveis através de algumas medidas operacionais. Cabe ressaltar que os traçadores fluorescentes, em sua maioria, são: degradáveis nas condições de descartes, estáveis nas condições de aplicação, muito hidrossolúveis, de baixo custo, seguros para o homem, além de terem bom limite de detecção. Fazendo um balanço das características deste grupo com os demais, ele se mostra como o mais promissor para aplicações na área de petróleo.

6. Conclusão

A primeira conclusão do levantamento da técnica da aplicação de traçadores na indústria do petróleo foi que, apesar do desenvolvimento das técnicas de análise em laboratório e das metodologias de avaliação dos resultados, houve uma grande redução dos trabalhos de aplicação em campo. Essa redução é atribuída à dificuldade de identificação de produtos que atendam a todos os requisitos de um bom traçador.

Desta forma, a partir do histórico de aplicação em campo e a avaliação dos traçadores hidrossolúveis artificiais disponíveis, foi possível concluir que o grupo dos fluorescentes é o que parece ser mais promissor no momento para uso em avaliações hidrodinâmica de reservatório de petróleo. Isso pode ser confirmado pelo aumento do uso de traçadores fluorescentes na área da hidrologia nos últimos anos para avaliação de águas subterrâneas.

Em função dos dados apresentados na Tabela I e do crescente uso deste tipo de traçadores na hidrologia, sugere-se um estudo de laboratório mais pormenorizado a respeito dos traçadores fluorescentes já identificados e um investimento na identificação de novos produtos dentro deste grupo.

7. Referências bibliográficas

- ALEY, T.2002.*Groundwater tracing handbook: A handbook prepared for the use of clients and colleagues of the Ozark Underground Laboratory*, Protom, Missouri.
- ALMEIDA, A. R.1994.*Aplicação da técnica de transformação integral a problemas de injeção de traçadores em reservatório de petróleo*.Dissertação de mestrado, Universidade Federal Fluminense - Engenharia Mecânica.
- ALMEIDA, A. S. 2004.Recuperação secundária em campos de produção de petróleo. In: Seminário Recursos Energéticos do Brasil: Petróleo, Gás, Urânio e CarvãoRio de Janeiro, Brasil. 1-25.
- BAIRD, C. e CANN, M. - BOOKMAN,2011.*Química ambiental - 4ª EDIÇÃO*, Estados Unidos.
- BATISTELA, V.R.2007.*Estudos de derivados de fluoresceína visando o desenvolvimento de fármacos para Terapia Fotodinâmica*. Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Maringá, Programa de pós-graduação em química.
- BEHRENS, T., et al.2001. Toxicological and ecotoxicological assessment of water tracers, *Hydrogeology Journal* 9:321–325.
- BEHRENS,H. ; GHERGUT, I; SAUTER, M; LICHA, T; *Tracer properties, and spiking results (from geothermal reservoirs)*.2009. Stanford University, Stanford, California.9-11.
- DAKE, L. P.1978.*Fundamentals of reservoir engineering*, Elsevier Scientific publishing company, Amsterdam – Oxford – New York.
- Radiotracer Applications in Industry Guidebook. 2004. IAEA (International Atomic Energy Agency Vienna),Technical Reports Series N°423.
- LAKE, L.W.1989. “*Enhanced Oil Recovery*”; Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 550 p.
- LEIBUNDGUT, C., and SEIBERT, J. 2011.*Tracer Hydrology*, Editor Elsevier B.V. All rights reserved.Freiburg, Germany.
- MARTINS, P.F.F.2005. *Desenvolvimento de traçadores ativáveis para aplicação em recuperação secundária de reservatórios de petróleo*. Dissertação de Mestrado, Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear/ Comissão Nacional de energia Nuclear.
- MELO, M. A., et al.2001.*Using Tracers to Characterize Petroleum Reservoirs: Carmópolis Field, Brazil*, LACPEC, SPE 69474, 03.
- MELO, M.A., et al.2012.*Avaliação hidrodinâmica de uma área do aquífero Jandaíra situada na região do campo de Fazenda Belém/CE. Brasil*. RT TTRA 012/2012.
- MELO, M.A., et al.2009. *Avaliação de traçador para caracterização de reservatórios de petróleo*. Boletim Técnico da Produção de Petróleo, ISSN 1809-6751, Petrobras.
- MELO, M.A., et al.2011.*Planejamento da aplicação de traçadores para caracterização do aquífero Jandaíra na região de Fazenda Belém/CE., Brasil*. RT PRAVAP 27/2011.
- MEZZOMO R. F., LUVIZOTTO, J. M., PALAGI, C. L.2014.*Improved Oil Recovery in Carmópolis Field: R&D and Field Implementations*, Society of Petroleum Engineers,SPE 69811-Petrobras S.A., 2001. Disponível em <<https://www.onepetro.org/>> acesso em: 07 de Agosto de 2014.
- MEZZOMO, 1987. Projeto de Pesquisa “*Estudo de Traçadores para a Caracterização de Reservatórios*.pp 03.03.19”, CENPES--CJ.,22- 6690 /87, Rio de Janeiro, Brasil.

- RIBAS, L. M. 2012. *Tipos de biomarcadores (marcadores moleculares) para avaliação da matéria orgânica*, Vértices, Campos dos Goytacazes/ RJ, v.14, n. 1, p. 103-119.
- RIBEIRO, *et al.* 2013. *PCA: Uma ferramenta para identificação de traçadores químicos para água de formação e água de injeção associadas à produção de petróleo*, Quim. Nova, Vol. 36, No. 9, 1281-1287.
- ROLDÃO, J.S.F.; LEAL, L.C.P.; PECKLY, J.O.G. 1997. *Medições de Vazões nos Túneis de Desvio das Barragens de Serra da Mesa e Corumbá usando Traçadores Fluorescentes*. In: XII Simpósio Brasileiro de Recursos Hídricos. Volume 4, p.169-176, Vitória, Brasil.
- ROSA, J.A.; CARVALHO, R. S.; XAVIER, J.A.D. 2006. *Engenharia de reservatório de petróleo*. Interciência, 808 p. Rio de Janeiro, Brasil.
- SERRES-PIOLE, C. *et al.* *Water tracers in oilfield applications: Guidelines*. 2012. *Journal of Petroleum Science and Engineering*. Elsevier. v. 98-99 22-39.
- SILVA, L.L. *et al.* 2009. *Traçadores: o uso de agentes químicos para estudos hidrológicos, ambientais, petroquímicos e biológicos*, Quim. Nova, Vol. XY.
- SMITH S.A e PRETORIUS W.A. 2002. *The conservative behavior of fluorescein*, INSS 0378-4738 Water SA Vol 28. N°4. Disponível em < <http://www.wrc.org.za> > acesso em 11 de Agosto de 2014.
- SOUZA, F.C.; *et al.* 2013. *A Comparison of Amperometric and Spectrophotometric Methods for the Iodide Concentration Measurement: a Tracer in Produced Water from Offshore Oil Reservoirs*.
- SOUSA, K. A.; CAMMAROTA, M. C.; SÉRVULO, E. F., C. 2010. *Efeito da aplicação de nitrato na redução biogênica de sulfeto sob diferentes concentrações iniciais de bactérias redutoras de nitrato e sulfato*.
- THOMAS, J. E. 2001. *Fundamentos de engenharia de petróleo*. Rio de Janeiro: Editora Interciência.
- TRINDADE M, A. G.; STRADIOTTO N, R.; ZANONI M. V. B. 2011. *Corantes marcadores de combustíveis: legislação e métodos analíticos para detecção*. Quím. Nova vol.34 n°10 São Paulo.
- ZEMEL, B. 1995. *Tracers in the oil field*. Amsterdam: Elsevier Science B.V.