

3

Materiais e métodos

3.1.

Amostras utilizadas neste trabalho

Foram empregadas amostras de óleo bruto, em geral provenientes da Bacia de Campos, no Rio de Janeiro (RJ), Brasil, fornecidas pelo CENPES, Petrobras. Por razões de sigilo, nenhum nome de poço e da sua localização exata será apresentado. Os óleos receberam um código contendo uma letra e para alguns, um número representando a data de envio para análise. A partir desses óleos foram separadas as águas associadas, sejam de procedência de formação (águas conatas) ou em alguns casos, de produção.

3.1.1.

Amostras de óleo bruto e suas características físico-químicas

A Tabela 3 apresenta a relação das amostras de petróleo usadas neste trabalho e as suas características físico-químicas fornecidas pelo CENPES.

Tabela 3: Amostras de óleo com respectivos dados fornecidas pela Petrobras (*n = 1; **n = 3). (Observações: mesmo campo indicado pela mesma cor; mesmo poço indicado em negrito).

Código	Data de amostragem	Densidade (g mL ⁻¹)	Visc. (mPa s) 24-25 °C	% H ₂ O (v/v)	°API
J0305	12/10/2004	0,8913**	45,34	0,12*	-
BA	12/4/2003	0,9010*	-	6,5*	-
K0305	12/10/2004	0,8941**	39,72	3,60 ± 0,16	-
O0405	20/6/2004	0,9334**	206,59	4,54 ± 0,15	20,06
Q0405	7/9/2004	0,9327**	317,96	0,08 ± 0,01	19,48
R0405	11/6/2004	0,9159**	89,16	0,05 ± 0,01	22,4
V0405	11/2/2005	0,9162**	81,43	0,04 ± 0,00	22,89
P0405	31/7/2004	0,9158**	90,86	0,05 ± 0,02	22,28
N0405	20/6/2004	0,93*	-	45,1 ± 19,4	-
X0405	14/9/2004	0,93*	-	42,4 ± 2,7	-
M0405	6/11/2004	0,93*	-	45,9 ± 3,0	-
F0803	10/6/2003	0,9079*	85,5	1,0*	20,0
C	23/5/2003	0,9379*	437	5,0*	21,7
E0803	12/6/2003	0,9270*	-	4,0*	21,7
B	15/6/2003	0,9217*	-	2,6*	-
S0405	8/2/2005	0,9336**	277	1,2 ± 0,01	19,91
A0803	08/2003	0,9307*	257	2,8*	-
B0803	16/4/2003	0,9361*	-	1,8*	-
G0604	6/4/2004	0,9350*	-	0,2*	-
A	16/6/2003	0,9307*	302	0,4*	23,4
C0803	5/5/2003	0,9313*	384	0,5*	23,4
D0803	1/6/2003	0,9314*	374	0,5*	23,4
H0604	1/3/2004	0,9360*	498	0,3*	18,0
I0604	4/4/2004	0,9380*	557	0,4*	-
L 04/05	1/8/2004	0,9052**	53,13	0,07 ± 0,04	24,2
U 04/05	4/10/2004	0,9061**	51,38	0,11 ± 0,01	24,24
T 04/05	1/8/2004	0,9064**	57,15	0,05 ± 0,01	23,99
Z 04/05	2/12/2004	0,9080**	52,43	0,06 ± 0,01	24,51
B1 04/05	5/1/2005	0,9054**	53,22	0,41 ± 0,01	24,06
A1 04/05	1/8/2004	0,9076**	64,68	0,07 ± 0,04	23,69
C/2006		0,9320** (24°C)	375	1,49 ± 0,03	19,11
F/2006		0,9077** (24°C)	82,09	0,150 ± 0,01	23,11
I/2006		0,9077*		1,90	
ES		0,9746** (24°C)	419	18,37	

°API -Vide glossário

3.2. Reagentes, soluções e outros materiais

Todas as soluções foram preparadas utilizando-se água purificada (resistividade > 16 MΩ cm a 25 °C) por destilação e posterior deionização através de um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA). Todos os reagentes apresentavam, pelo menos, pureza analítica. O HNO₃ usado foi, também, de alta pureza e produzido em nosso laboratório por sub-bidestilação em destilador de quartzo (Buechi, Suíça) a partir do ácido de grau analítico (Vetec, Brasil). Todos os demais reagentes, as soluções e os outros materiais usados nas análises serão detalhados na descrição dos respectivos métodos.

3.3. Determinação de água no óleo

3.3.1. Determinações realizadas pelo CENPES

Os teores de água (BSW – vide glossário) presentes nas amostras de óleo, indicados na Tabela 3, foram todos determinados no CENPES, onde esse tipo de análise é feito rotineiramente. Para este estudo, a determinação do valor exato e preciso do teor de água é imprescindível, pois a partir dele serão obtidos os fatores de diluição, que darão origem às respectivas concentrações de elementos (cátions e ânions) na água conata. Com este objetivo, as bombonas de óleo recebidas na PUC-Rio foram devidamente homogeneizadas com um agitador mecânico (Fisatom – modelo 722D, Brasil) equipado com hélice do tipo âncora de 13,2 cm, modelo basculante revestida em teflon. A agitação foi feita em baixa velocidade (540 rpm) por um tempo variável (4 - 30 horas) de acordo com o volume e a viscosidade do óleo na bombona. Findo o processo de homogeneização, foram recolhidas três alíquotas de 50,0 mL de óleo em tubos de polietileno (volume total do mesmo), que após bem fechados, foram enviados ao CENPES para determinação: de viscosidade, densidade e percentual de água. Em outros tubos, foram recolhidas várias alíquotas com cerca de 20 mL de óleo, preservadas em geladeira, para ensaios complementares.

3.3.2.

Estudos sobre distribuição da água na bombona de óleo, ao longo do tempo, após o processo de homogeneização

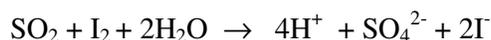
O propósito desse estudo foi se certificar da representatividade da alíquota de óleo amostrada, em qualquer ponto da bombona. Era preciso saber se água associada ao óleo, após o processo de homogeneização com o agitador mecânico, estaria e permaneceria uniformemente distribuída pela bombona ou não.

Nesse teste, trabalhou-se com o óleo C (vide características na Tabela 3), que apresenta uma das maiores viscosidades dentre as amostras analisadas e, por isso, representaria o “pior cenário possível”. O volume total de amostra recebida foi cerca de 8 litros. Optou-se por uma homogeneização na própria bombona, por um período de 48 horas, numa velocidade de 300-400 rpm. Findo esse tempo, foram coletadas alíquotas de óleo em vários pontos do recipiente, para posterior determinação do teor de água (titulação Karl Fischer). A amostragem foi repetida, nos mesmos pontos e nos seguintes intervalos de tempo após a homogeneização do óleo: 48, 72, 96 e 120 horas.

3.3.2.1.

Titulação potenciométrica de Karl-Fischer

A reação clássica de Karl-Fischer, publicada em 1935, baseia-se na conhecida reação de Bunsen usada para determinação de dióxido de enxofre em solução aquosa:



O reagente Karl-Fischer, em sua forma original, é composto de iodo, dióxido de enxofre, piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N} = \text{RN}$) e metanol, sendo a estequiometria da reação entre água e iodo na razão 1:1:



As soluções Karl-Fischer mais modernas não contêm piridina nem metanol, devido ao alto grau de toxicidade desses produtos. A base nitrogenada piridina foi substituída por imidazol e o álcool, substituído, no caso do reagente da firma Merck, pelo 2-metoxi-etanol, menos tóxico, (produto n° 188005).

Devido à alta higroscopicidade de qualquer dos reagentes utilizados, o equipamento de titulação deve ser desenvolvido de forma a fornecer e liberar o reagente, assim como o frasco de reação deve ter o mínimo contato com o ar. É necessária, também, a utilização de um agitador magnético para a homogeneização da solução no vaso reacional durante a titulação.

Na determinação da água, foi utilizado o Titulador Karl-Fischer Automático da marca Analyser (Brasil), que possui sistema de bombas para enchimento e descarte dos reagentes, diminuindo assim a quantidade de umidade interna no vaso de titulação.

O procedimento baseou-se em Norma ASTM D 4377- (*Standard Test Method for Water in Crude Oils by Potentiometric Karl-Fischer Titration*). Como solvente, utilizou-se uma mistura de clorofórmio e metanol (ambos da Merck) na proporção de 3:1. Para a titulação, empregou-se o reagente de Karl Fischer (Merck - 5mg H₂O/ mL do titulante), sem nenhuma diluição em metanol devido ao elevado teor de água.

Após o pré-condicionamento do reagente Karl-Fischer e a calibração com 25 µL de água, pesou-se por diferença com precisão de 0,1 mg, cerca de 0,2 g de óleo, que foi adicionado, rápida e diretamente, no vaso de titulação. O valor de massa acrescido foi registrado no equipamento. A detecção do ponto final da titulação foi feita por um eletrodo de platina e o aparelho forneceu diretamente a porcentagem de água da amostra.

3.4. Separação água/óleo

Em função da heterogeneidade da matriz, dos diversos teores de água e das viscosidades das amostras, vários parâmetros foram estudados, com os seguintes objetivos: preliminarmente, promover a separação da água adicionada ao óleo após a homogeneização da mistura e, em seguida, otimizar a recuperação dos constituintes da água associada ao óleo. Nos testes iniciais, foram investigados os seguintes parâmetros:

- homogeneização dos diversos volumes de óleo (4 - 20 L) para a tomada de alíquotas de 20 mL para análise. Foram testados o tempo e a velocidade de agitação das amostras de óleo, recebidas em bombonas de polietileno.
- os solventes: água e HNO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o processo de extração dos cátions na fase aquosa associada ao óleo.
- a temperatura do óleo durante a extração: temperatura ambiente ou sob aquecimento até o limite de $60 \text{ }^\circ\text{C}$.
- o uso de desemulsificantes na extração e comparação entre os produtos comerciais utilizados rotineiramente pela Petrobras: Demtrol BR67 e Demtrol BR84 (fabricante Dow Química S/A; fornecedor: Comab Especialidades Químicas Ltda).
- forma de agitação, tempo e velocidade máxima de homogeneização em cada tubo e em cada etapa de extração.
- estabelecimento da proporção óleo/água que apresentasse melhores rendimentos de extração.
- velocidade de centrifugação para a separação água/óleo; tendo sido comparado o uso da centrífuga comum (velocidade: 2.000 a 6.000 rpm) e da (velocidade: 13.000 a 13.500 rpm).
- número de extrações.

3.4.1.

Otimização de uma metodologia para a separação água/óleo

A bombona recebida com mais de 5 litros de óleo foi agitada, ainda fechada, por 30-45 minutos numa mesa vibradora (ou peneirador) em diferentes posições. Findo esse tempo, ela foi aberta e uma alíquota menor de óleo (3 - 4 L) foi separada em outra bombona. Esse óleo foi então homogeneizado utilizando-se um agitador mecânico (marca Fisatom – modelo 713D) em baixa rotação ($v \approx 500 \text{ rpm}$) por um período de 4 horas. Em seguida, foram recolhidas alíquotas de, aproximadamente, 20 mL de óleo em tubos de polietileno de 50,0 mL, previamente pesados. Para a primeira extração, foram adicionados 20 mL de água ultra-pura (Milli-Q, resistividade $> 16 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$) às alíquotas a serem extraídas. Esses tubos foram

aquecidos a 60 °C por 30 minutos, acrescentados 2 microlitros de desemulsificante (Dentrol BR67) e deixados em banho-maria (60 °C) por mais uma hora. Em seguida, cada tubo foi homogeneizado com uma pá adaptada a um agitador mecânico na velocidade de aproximadamente 700 rpm, na faixa de temperatura de 55-60 °C, por 15 minutos. A pá, utilizada nesta agitação, foi adaptada do êmbolo de um repipetador de 25 mL (PD - Tips, Plastibrand®) e introduzida em cada tubo, após a adição do desemulsificante (Figura 4). Para evitar perdas de água e óleo durante o processo, a tampa do tubo foi perfurada para a passagem da haste do agitador, que só foi retirado do tubo no final da extração.

Após a homogeneização, os tubos foram centrifugados por 10 minutos (~2.000 rpm) e deixados em banho-maria por cerca de 60 minutos (ou mais, se houver formação de emulsão). O processo de homogeneização, centrifugação e repouso no banho foi repetido por mais duas vezes.

O recolhimento da fase aquosa foi feito pela introdução de um fino tubo, inerte quimicamente, de etileno-propileno fluoretizado (EPF, Cole Parmer) com 0,8 mm de diâmetro interno e 1,6 de diâmetro externo, adaptado à ponta de uma seringa descartável (Injex ou SR) de 20 mL (Figura 4). Esse tubo, introduzido até o fundo do tubo de extração, foi capaz de transferir para a seringa o volume praticamente total da água separada do petróleo (água original mais a água adicionada).

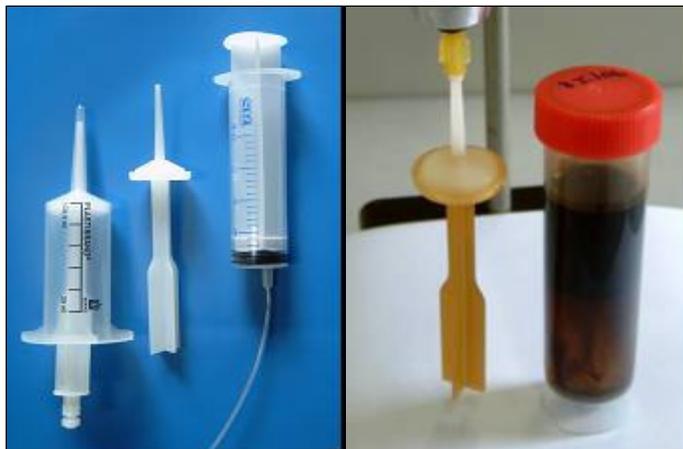


Figura 4: Repipetador 25 mL PD-Tips Plastibrand®, pá utilizada para homogeneização da mistura água/óleo (adaptada do repipetador) e a seringa com tubo de teflon (EPF) usado para o recolhimento da água.

Os tubos de EPF foram reaproveitados depois de adequado processo de descontaminação (rinsagem com tolueno, lavagem com extran e banho de HNO_3 10% m/v).

Recolhida a primeira extração, foram acrescentados a cada tubo mais 20 mL de água Milli-Q e todo o processo foi repetido por mais duas vezes. Para a segunda extração, não foi necessária a adição de mais agente desmulsificante. As fases aquosas da 1ª e 2ª extração foram reunidas, filtradas em membrana de poli(fluoreto de vinilideno) (PVDF de 0,45 μm de poros) e divididas em duas alíquotas: uma para análise de ânions e a outra, que foi acidificada ($\text{pH} \leq 2$), para análise de cátions.

3.5. Determinação de metais na água

3.5.1. Técnica de espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

Na técnica de ICP OES é quantificada a radiação emitida pelo analito, após sua excitação e/ou ionização num plasma de argônio. Para a formação desse plasma, o gás é inicialmente ionizado por uma descarga elétrica produzida por uma bobina tipo Tesla ou pelo efeito piezoelétrico. Os íons de argônio e elétrons formados nesta ionização primária interagem com o campo magnético alternado (27 ou 41 MHz), proveniente de uma radiofrequência aplicada ao redor da bobina de indução. Eles se multiplicam e produzem um plasma estacionário de alta temperatura que, no núcleo, pode atingir até 10.000 K, permitindo a excitação ou ionização da maioria dos elementos químicos.

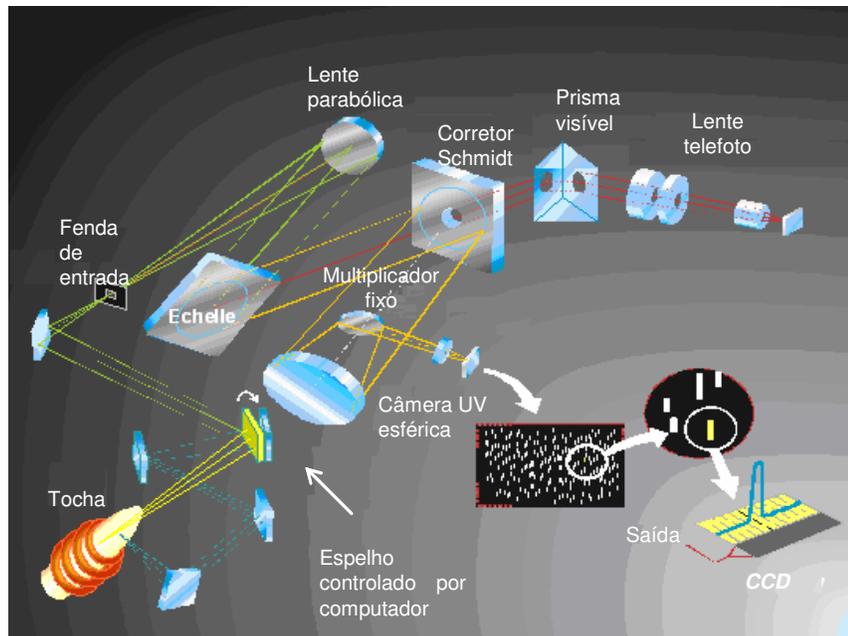
A introdução da amostra no plasma é feita, geralmente, pelo uso de um nebulizador, responsável pela transformação da solução em um aerossol, que é transportado pelo tubo central (injetor) da tocha. A região do plasma, utilizado nas medições da radiação de emissão, é conhecida como zona analítica normal (NAZ), a qual pode ser observada de modo horizontal (configuração axial – Figura 5b) ou vertical (configuração radial - Figura 5c). A diferença principal entre as duas configurações consiste basicamente na composição da faixa espectral observada. Em geral, o modo de observação axial é mais sensível, alcançando limites de detecção de cinco a dez vezes melhores, já que na região de observação a razão

entre o sinal analítico (S) e o fundo ($B = background$) é maior (S/B), devido à eliminação mais eficiente do espectro de recombinação do argônio. Nessa geometria, o sistema óptico do instrumento focaliza apenas o eixo central interno do plasma e não a região externa, que apresenta elevados fundos espectrais; entretanto, o risco de interferências espectrais é aumentado (Montaser & Golightly, 1992; Perkin-Elmer, 2003). Nos casos em que a concentração do analito é elevada ou na presença de uma matriz complexa, a escolha do modo de observação radial pode ser a mais indicada, principalmente, para as espécies de baixo potencial de ionização (Boss & Fredeen, 1997).

Alguns instrumentos combinam os dois modos de observação (*dual view - DV*) em uma única unidade onde a radiação é coletada por um foco ótico, com lentes convexas ou côncavas. A escolha do modo de observação mais adequado é controlada por um computador (Figura a).

Os equipamentos com observação axial podem apresentar uma interface para eliminar a zona de recombinação instável de argônio-ar quente na extremidade do plasma, além de melhorar a transmissão da radiação emitida e de prevenir danos aos componentes óticos. Os dispositivos atualmente disponíveis para esse tipo de interface incluem: (1) sistema composto por exaustão utilizado por instrumentos no qual a cauda final do plasma (zona fria - 6000 K) é succionada, promovendo um desvio de 90°; (2) o *shear-gas*, que consiste na introdução de uma vazão de gás perpendicular em relação ao plasma, proporcionando o desvio físico da extremidade do plasma; e (3) sistema de cones, derivado do sistema utilizado na técnica de ICP-MS, com a introdução de argônio fluindo a $0,15 \text{ L min}^{-1}$ em contra fluxo (*end-on gas*) para prevenir a projeção de partículas em direção à pré-ótica do instrumento (Bizaio & Krug, 2004).

O equipamento utilizado neste trabalho foi um ICP OES, modelo Optima DV 4300 (PerkinElmer, USA), o que permite a observação do plasma no sentido axial ou radial, possibilitando o modo de operação mais sensível para um determinado elemento (Figura 6 e Tabela 4).



(a)



(b)



(c)

Figura 5: Diagrama óptico do equipamento Optima 4300 DV(a) e modos de observação do plasma na técnica de ICP OES: configuração axial (b) ou radial (c); adaptado de folheto de informação da firma PerkinElmer.

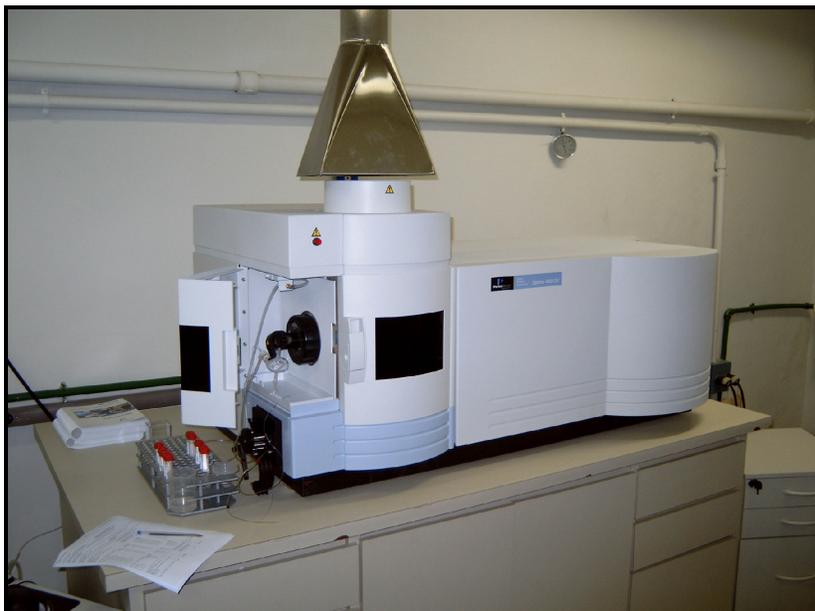


Figura 6: Fotografia do ICP-OES, modelo Optima DV 4300 (PerkinElmer), adquirido com verbas deste projeto e instalado no Laboratório de Espectrometria de Emissão da PUC-Rio.

Tabela 4: Parâmetros de operação e elementos determinados pela técnica de ICP OES (I = linhas atômicas; II = linhas iônicas; PI = padrões internos utilizados para correção de interferências não espectrais).

Nebulizador concêntrico tipo Meinhard
Câmara de nebulização ciclônica
Potência do ICP: 1500 W
Vazão de Argônio (plasma): 15,00 L min ⁻¹
Vazão de Argônio (auxiliar): 0,200 L min ⁻¹
Vazão de Argônio (nebulizador): 0,800 L min ⁻¹
<i>Shear gas</i> : ar comprimido
Taxa de aspiração: 1,50 mL min ⁻¹
Altura de observação: radial - 15 mm; axial: centro do plasma
Leituras: 1 - 5 s
Replicatas: 3

(continuação Tabela 4)

Elemento	Linha analítica (nm)	Modo observação no plasma
Na	589,592 (I)	Radial
K	766,490 (I)	Radial
Li	670,784 (I)	Axial
Mg	280,271 (II)	Radial
Ca	317,933 (II)	Radial
Sr	421,552 (II)	Radial
Ba	493,408 (II)	Axial
Ni	231,604 (II)	Axial
V	292,402 (II)	Axial
B	249,677 (I)	Axial
Al	396,153 (I)	Axial
Zn	213,857 (I)	Axial
Zn	202,548 (I)	Axial
Si	251,611 (I)	Axial
Si	288,158 (I)	Axial
Fe	238,204 (II)	Axial
Mn	257,610 (II)	Axial
Co	238,892 (II)	Axial
Y (PI)	371,029 (II)	Axial/Radial
Sc (PI)	424,683 (II)	Axial/Radial

3.5.1.1. Curvas analíticas

A preparação das soluções para calibração foi feita a partir de padrões multielementares de 1.000 mg L⁻¹ (Certipur Multielement Standard IV- 23 elementos; Merck, Darmstadt, Alemanha –pág. 62) e de padrões monoelementares de Na, K, Mg, Ca, Sr, V e Si (marca Titrisol®, Merck).

Foram preparadas curvas analíticas com as concentrações (em µg L⁻¹): 5, 10, 20, 50 e 100 para os elementos: Li, Ba, Ni, V, Al, Zn, Fe, Mn, Co e B. Com relação

às determinações de Si, as concentrações variavam entre 10 a 500 $\mu\text{g L}^{-1}$. Para os elementos em maior concentração, tais como K, Mg e Ca, as concentrações finais dos padrões da curva analítica foram: 0,505; 1,01; 2,02; 5,05 e 10,1 mg L^{-1} , e para Sr de 0,21 a 2,10 mg L^{-1} . Para o elemento majoritário, Na, as concentrações foram de 1, 2, 5, 10, 25, 50 e 100 mg L^{-1} .

Para a correção de interferências não espectrais, foi utilizada a padronização interna com o elemento Y (1.000 mg L^{-1} , High-Purity Standards (HPS), Charleston, SC, EUA) e Sc (1000 mg L^{-1} -Merck, Darmstadt, Alemanha), ambos na concentração de 0,1 $\mu\text{g L}^{-1}$.

3.5.1.1.

Avaliação da metodologia analítica de extração da água (conata) do óleo bruto e determinação de fatores de recuperação de elementos pela técnica de ICP OES

O desenvolvimento de uma metodologia inclui não apenas suas etapas de otimização, mas também testes de seu desempenho. Para isso, recorreu-se a ensaios de recuperação com amostras fortificadas (*spike*), que são capazes de produzir, pelo menos em parte, as informações necessárias para a avaliação do processo analítico.

Testes de recuperação foram realizados, utilizando-se quatro alíquotas do óleo teste B (volume médio de 16 mL de óleo), nas quais já haviam sido realizadas três extrações prévias com água deionizada para remoção dos sais presentes na amostra original. Uma das alíquotas desse óleo “dessalinizado” foi reservada para o branco e, nas demais, fêz-se uma fortificação, usando-se os elementos normalmente determinados pela técnica de ICP OES e de interesse para o presente estudo. A solução-mãe preparada continha o seguinte nível de fortificação: 10 mg L^{-1} de Na; 2,2 mg L^{-1} de Ca e K, e 0,1 mg L^{-1} dos 23 elementos (pág. 62) presentes no padrão multielementar (Certipur Multielement Standard IV; Merck, Darmstadt, Alemanha), além de 0,1 mg L^{-1} dos padrões monoelementares de V e Si.

Foram adicionados 350 μL desta solução-mãe ao óleo, que foi vigorosamente homogeneizado em aparelho Vórtex, após prévio aquecimento em torno de 50 °C. A seguir, procedeu-se à extração nos quatro tubos: uma amostra do óleo B sem adição de solução-mãe (branco) e três amostras do mesmo óleo, fortificadas.

3.5.2.

Técnica de espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) para determinação de metais

A técnica de ICP-MS se baseia na formação, separação e posterior contagem de íons formados quando um aerossol do analito, em geral, resultante da nebulização de uma solução, atravessa o plasma de argônio (item 3.5.1.). Nessa técnica multielementar, a sensibilidade para cada elemento é função do seu primeiro potencial de ionização. A separação dos íons de acordo com a sua razão m/z (m é a massa do íon, z a sua carga) ocorre através de campos eletromagnéticos oscilantes em quadrupolos ou em setores magnéticos e elétricos, dependendo da instrumentação utilizada. O instrumento usado foi do tipo quadrupolo. Nesse sistema, o feixe de íons, focalizado através de lentes elétricas, é transferido para analisador de massas (quadrupolo), que funciona em alto vácuo (10^{-5} torr) e consiste, como o nome indica, de quatro barras (pólos) paralelas. Nessas quatro barras é aplicado um potencial de rádio-freqüência (RF) e um potencial de corrente contínua (DC), duas a duas. A variação desses potenciais (DC/RF) permite que somente íons com uma determinada razão m/z tenham uma trajetória estável, permitindo-os atravessar o quadrupolo e atingir o detector. A Figura 7 ilustra os componentes básicos de um instrumento desse tipo.

A determinação de elementos traços nas águas extraídas é dificultada, sobretudo na técnica de ICP-MS, pela alta salinidade das mesmas, causando interferências espectrais e não espectrais. Para os elementos em maiores concentrações, a diluição dos extratos e a utilização de padrões internos foram suficientes para compensar as interferências não espectrais. As interferências espectrais, na sua maioria, poliatômicas e causadas pela reação de íons em altas concentrações com o argônio do plasma (exemplos: $^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^+$ na massa de $^{63}\text{Cu}^+$; $^{40}\text{Ar}^{24}\text{Mg}^+$ na massa de $^{64}\text{Zn}^+$; $^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$ na massa da $^{75}\text{As}^+$), não são corrigidas dessa forma e precisam ser avaliadas individualmente.

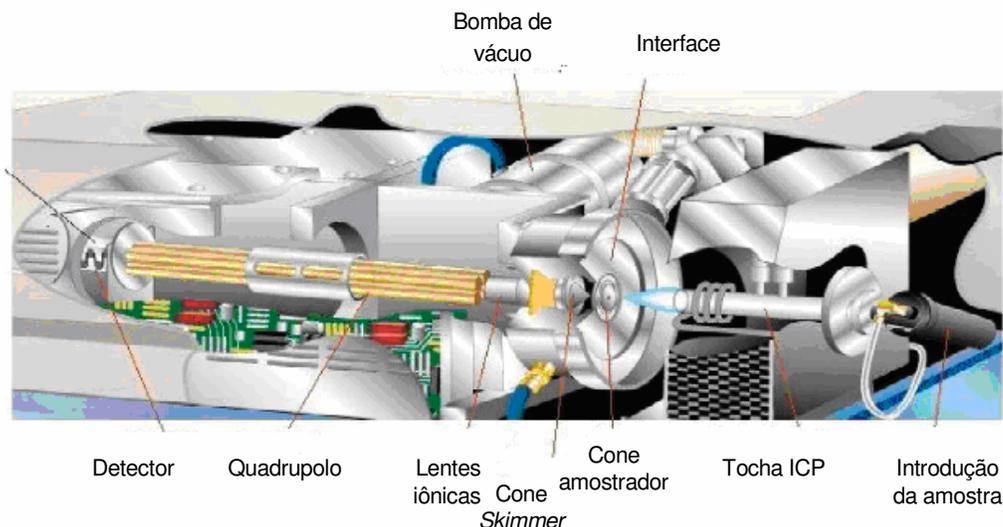


Figura 7: Principais componentes de um ICP-MS tipo quadrupolo.

O espectrômetro utilizado neste trabalho foi o ICP-MS modelo ELAN 5000 da PerkinElmer/Sciex (EUA), equipado com sistema de nebulização composto de um nebulizador *Meinhard* (tipo K) e acoplado a uma câmara de nebulização ciclônica, ambos da marca *Glass Expansion* (Au). Realizou-se, primeiramente, uma análise semiquantitativa das águas extraídas, empregando-se um método semiquantitativo de calibração (TotalQuant®). Decidiu-se por esse método em função de sua rapidez e capacidade multielementar (Tabela 5), no qual a maioria dos elementos da tabela periódica foi incluída no programa de medição. No modo semiquantitativo de calibração, utiliza-se uma curva analítica de apenas um ponto (além do zero). Essa curva foi confeccionada a partir de uma solução multielementar contendo 62 elementos, todos na concentração de $50 \mu\text{g L}^{-1}$ e preparada pela mistura de diferentes padrões analíticos multielementares (Merck IV: 1 mg L^{-1} : Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl, Zn; Perkin Elmer 17: 1 mg L^{-1} : Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pr, Sm, Sc, Tb, Th, Tm, Y, Yb; Perkin Elmer 12: 1 mg L^{-1} : B, Ge, Mo, Nb, P, Re, S, Si, Ta, Ti, W, Zr); solução 10 mg L^{-1} dos padrões monoelementares Titrisol: Merck: Na, K, Ca, Mg e Fe. O modo de calibração foi do tipo externo, com padronização interna pelo elemento ródio ($m/z = 103$, $a = 100\%$).

Observaram-se, como já era esperado, algumas dificuldades decorrentes da alta salinidade do meio. Além da diminuição de sinais por diferentes efeitos

relacionados à matriz (supressão de ionização, cargas espaciais), vários elementos sofreram interferências espectrais, que serão discutidas posteriormente.

Tabela 5: Método semiquantitativo (TotalQuant®) usado para análise de águas e óleos.

Isótopos (m/z)		
⁹ Be, ¹⁰ B, ¹¹ B, ²⁷ Al, ²⁸ Si, ³⁴ S, ³⁹ K, ⁴⁵ Sc, ⁴⁷ Ti, ⁵¹ V, ⁵³ Cr, ⁵⁵ Mn, ⁵⁷ Fe, ⁵⁹ Co, ⁶⁰ Ni, ⁶² Ni, ⁶⁵ Cu, ⁶⁶ Zn, ⁷¹ Ga, ⁷² Ge, ⁷⁵ As, ⁷⁹ Br, ⁸² Se, ⁸⁵ Rb, ⁸⁹ Y, ⁹⁰ Zr, ⁹³ Nb, ⁹⁸ Mo, ¹⁰¹ Ru, ¹⁰⁵ Pd, ¹⁰⁷ Ag, ¹¹¹ Cd, ¹¹⁵ In, ¹¹⁸ Sn, ¹²¹ Sb, ¹²⁵ Te, ¹²⁸ Te, ¹²⁷ I, ¹³³ Cs, ¹³⁸ Ba, ¹³⁹ La, ¹⁴⁰ Ce, ¹⁴¹ Pr, ¹⁴⁶ Nd, ¹⁵² Sm, ¹⁵³ Eu, ¹⁵⁷ Gd, ¹⁵⁹ Tb, ¹⁶³ Dy, ¹⁶⁵ Ho, ¹⁶⁶ Er, ¹⁶⁹ Tm, ¹⁷² Yb, ¹⁷⁵ Lu, ¹⁷⁸ Hf, ¹⁸¹ Ta, ¹⁸² W, ¹⁸⁷ Re, ¹⁸⁹ Os, ¹⁹² Os, ¹⁹³ Ir, ¹⁹⁵ Pt, ¹⁹⁷ Au, ²⁰² Hg, ²⁰⁵ Tl, ²⁰⁸ Pb, ²⁰⁹ Bi, ²³² Th, ²³⁸ U		
Potência do ICP: 1.300 W		
Vazão de Argônio (plasma): 15,00 L min ⁻¹		
Vazão de Argônio (auxiliar): 1,000 L min ⁻¹		
Vazão de Argônio (nebulizador): 0,700 L min ⁻¹		
	Modo de leitura:	<i>Peak hop</i>
	Tempo de permanência	100 ms/amu
Parâmetros de medida	Varreduras/leitura	3
	Leituras/replicata	1
	Número de replicatas	3

Para a determinação de ETR e da avaliação da metodologia de extração pela recuperação de Cs, utilizou-se o Elan 6000 (PerkinElmer/Sciex) devido a sua maior sensibilidade (tipicamente 200.000 a 300.000 cps para um solução aspirada de 10 µg L⁻¹ de Rh-103, comparado aos 40.000 a 50.000 cps obtido com o Elan 5000). As condições operacionais eram semelhantes, com exceção da potência utilizada (1.200 W) e do sistema de introdução de amostras (nebulizador tipo *cross-flow* com câmara de nebulização Ryton®).

3.5.3.

Pré-concentração e determinação dos elementos do grupo das Terras Raras (ETR)

De todos os elementos traços, a verificação da presença dos ETR nas águas conatas promete ser a mais útil e importante para a caracterização geoquímica dos

poços e reservatórios. Em nenhum dos trabalhos encontrados na literatura e citados no contexto desta tese foram apresentadas informações sobre este grupo de elementos amplamente utilizados em outros estudos geoquímicos. Isso se deve, provavelmente, à difícil determinação dos mesmos em baixas concentrações e em soluções de alta salinidade. Por isso, é imprescindível a separação prévia da matriz, aliada a um processo de pré-concentração para estes elementos. A literatura propõe as mais diferentes técnicas, incluindo a cromatografia de troca iônica (Fritz & Gjerde, 2000; Sevenich & Fritz, 1986), extração por solvente, e co-precipitação. Baseado nos trabalhos de Chen et al. (1986) e Duan et al. (2003), foi testada a co-precipitação dos ETR (e de outros elementos) com o uso do hidróxido férrico, que apresenta elevada área superficial e, portanto, em potencial, grande capacidade de adsorção.

Com esse objetivo foram feitos testes de recuperação, usando-se matrizes salinas fortificadas com os ETR e variando-se as seguintes condições experimentais: massa de ferro adicionada (2, 4 e 8 mg), pH (4; 8-9; 10-11) e temperatura durante a precipitação, e tempo repouso (envelhecimento) do precipitado.

A cerca 30 mL de água extraída do óleo, contidos em tubo de polietileno de 50 mL, foram acrescentados 2 mg de Fe^{3+} (solução de 1.000 mg L^{-1} Titrisol®, Merck). Para alcalinização do meio foi utilizada uma solução de amônia (Merck), previamente purificada por destilação isotérmica. Essa solução foi adicionada em pequenos volumes (100-200 μL) até o pH na faixa 8,5 - 9,0, acompanhada de agitação em aparelho Vórtex e aquecimento em banho-maria a 100 °C. Foi usado papel indicador (Merck-Neutralit - pH 5 - 10) para a verificação da alcalinidade do meio. Após a floculação do $\text{Fe}(\text{OH})_3$ no pH desejado, os tubos foram deixados em repouso por aproximadamente 24 horas. Em seguida, os tubos foram centrifugados, o sobrenadante, descartado e o precipitado lavado três vezes com água Milli-Q alcalinizada com amônia até a faixa de pH 8-9. O precipitado foi solubilizado depois a quente em HNO_3 5% (m/v).

A metodologia foi avaliada através de ensaios de recuperação feitos sobre uma matriz composta por uma mistura de lixívia de óleo fortificadas com os elementos de interesse. Essa matriz reproduziu a salinidade do meio, e o branco, co-precipitado nas mesmas condições, permitiu monitorar a presença dos analitos inicialmente presentes.

Para a calibração, foram utilizados padrões monoelementares de ETR, Y e Th de, aproximadamente, 1.000 mg L^{-1} (Y, Ce, Ho, La, Dy, Eu, Gd, Lu, Pr, Nd, Sm, Th, e Tb) e de 100 mg L^{-1} de Tm (todos da High-Purity Standards (HPS), Charleston, SC, EUA). Os padrões foram previamente quantificados por padronização externa, utilizando-se uma solução mista de ETR a 10 mg L^{-1} (PerkinElmer, PE 17), contendo além dos elementos já citados, os elementos: Sc, Y e Th. Por diluição desse padrão misto, foram preparadas, para a confecção das curvas analíticas, soluções com as seguintes concentrações: 1, 2, 5, 10, 20, 30, 40 e $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Para alcançar maiores sensibilidades foi escolhido nessa etapa de trabalho, o espectrômetro de massa ELAN 6000 da PerkinElmer/Sciex, nas condições experimentais já indicadas no item 3.5.2 e na Tabela 5.

Para a determinação dos rendimentos de co-precipitação, preparou-se uma solução mista na concentração de $100 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, usando-se os padrões monoelementares (Y, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Tm e Th). Essa solução, bem como as que compuseram as curvas analíticas, continha, adicionalmente, Fe^{3+} na concentração de 2 mg L^{-1} , reproduzindo a matriz resultante da precipitação desse elemento. Os seguintes pontos de calibração foram utilizados nas curvas analíticas: 0,05; 0,1; 0,5; 1; 2; 5; 10 e $15 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$. Para a correção de interferências não espectrais, o Lu ($m/z = 175$) foi escolhido, inicialmente, como padrão interno na concentração de $50 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, uma vez que esse elemento é o menos abundante do grupo dos ETR e, assim, não deveria interferir na intensidade do padrão interno.

3.6. Análise de ânions

3.6.1. Determinação dos ânions inorgânicos

A análise preliminar de cloreto foi adaptada do método mercurimétrico, segundo a norma ASTM D 512-80 (1980). Em virtude da pouca disponibilidade de amostra, trabalhou-se com um volume de 1,00 ou 2,00 mL do extrato aquoso. Conforme o método, uma alíquota acidificada foi titulada com solução padrão $0,0282 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$, na presença do indicador misto de difenilcarbazona e azul de bromofenol. A coloração da solução ácida amarelada passa a violeta-azulado

do complexo de difenilcarbazona com mercúrio no ponto final da titulação. Posteriormente, para a determinação dos ânions fluoreto (F^-), cloreto (Cl^-), brometo (Br^-), nitrato (NO_3^-), fosfato (PO_4^{3-}) e sulfato (SO_4^{2-}) utilizou-se a técnica de cromatografia de íons (CI). No caso do cloreto, a disponibilidade de duas técnicas com princípios analíticos completamente diferentes permitiu, através da intercomparação dos resultados, uma validação adicional dessas técnicas.

A cromatografia de íons fundamenta-se na separação dos íons por troca iônica em coluna adequada, seguida pela detecção condutivimétrica e/ou amperométrica. A amostra é bombeada através de uma coluna, onde os trocadores são resinas poliméricas na forma de partículas micrométricas, que possuem sítios ativos (grupos funcionais) capazes de trocar íons com a solução. Um sítio ativo muito comum para as resinas trocadoras de ânions é o grupo amônio quaternário ($[resina-N(CH_3)_3]^+OH^-$). No processo de separação dos íons da amostra, carregados pelo eluente, os íons de maior raio iônico hidratado são eluídos antes das espécies de menor tamanho, pela menor interação eletrostática com os sítios ativos. Geralmente, a amostra separada passa por um sistema supressor, antes de chegar ao detector. A função do sistema supressor é reduzir o sinal de fundo do eluente, o que implica melhores limites de detecção além de converter os ânions da amostra para a forma de seus ácidos correspondentes. Isso torna as espécies mais condutivas para a medida em uma célula de condutividade. Evidentemente, isso só pode ser aplicado para o caso de ácidos fortes, pois no caso de ácidos moderados ou fracos o aumento da sensibilidade correspondente é baixo. Existem supressores com princípios de operação diferentes. Num deles, o supressor eletrolítico é composto de três compartimentos separados entre si por duas membranas de troca catiônica. Nos dois compartimentos mais externos, há um eletrodo em cada um, representando um anodo (+) e um catodo (-). Quando a solução com o analito e o eluente (por exemplo, $Na_2CO_3/NaHCO_3$) chega à câmara central, os cátions Na^+ atravessam a membrana em direção ao catodo e simultaneamente íons H^+ , procedentes do compartimento do anodo, atravessam a outra membrana e chegam ao compartimento em que está o analito. Então se combinam com os íons OH^- (hidrólise do carbonato) e formam água. Com esse processo, a concentração de íons do eluente diminui na solução, que irá ao detector de condutividade. Esse sistema, porém, não foi o empregado no equipamento utilizado neste trabalho. O dispositivo para supressão no equipamento utilizado é composto apenas por três pequenas

colunas de troca iônica, dispostas entre a coluna de separação e a célula de condutividade. Como mostra a Figura 8, enquanto ocorre a supressão em um dos canais, o outro é regenerado com ácido sulfúrico, e o terceiro rinsado com água para ser usado na amostra seguinte.

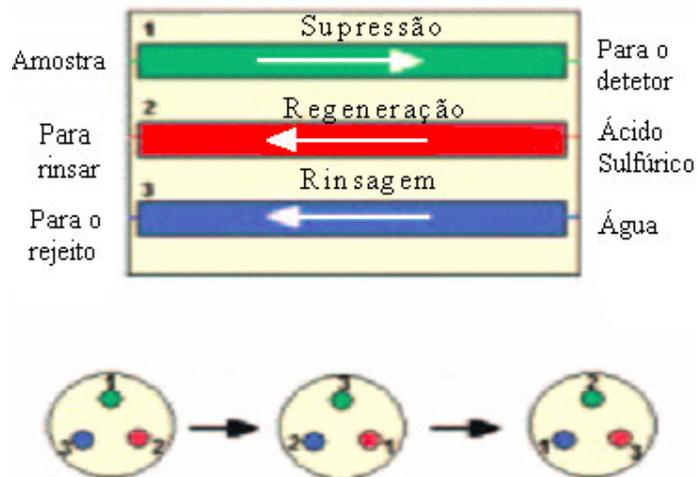


Figura 8: Esquema do sistema de supressão química usado na análise de ânions.

Para determinação dos ânions pela técnica de cromatografia iônica utilizou-se um equipamento modular da Metrohm (Suíça), vide Figura 9, composto dos seguintes componentes:

- módulo de separação (733 IC-Separation Center) com uma coluna aniônica (Metrosep A Supp 4 – copolímero de DVB com grupos ácido sulfônico);
- pré-coluna (Metrosep A Supp 4/5 Guard column);
- detector condutimétrico (732 IC-Detector);
- amostrador automático (750 IC Autosampler); bomba HPLC (709 IC-Pump); supressor (753) e interface (762 IC).



Figura 9 : Diversos módulos que compõem o cromatógrafo de íons (à esquerda) e o centro de separação em detalhes (coluna de separação, *loop* de injeção, etc.).

Todas as amostras analisadas foram previamente filtradas com auxílio de filtro descartável de acetato de celulose (33 mm de diâmetro e 0,45 μm de diâmetro de poros, Sartorius, Alemanha), adaptado à ponta de uma seringa de 20 mL (marca Injex ou SR). Em seguida, as amostras filtradas foram dispostas no carrossel do amostrador, fechadas por filme plástico e injetadas, automaticamente, através de uma alça de amostragem de 20 μL confeccionada em PEEK (poli-éter-éter-cetona). O tempo total entre o carregamento da alça e a injeção da amostra era de 2 minutos, utilizando-se uma vazão de 1 mL min^{-1} .

O eluente foi preparado a partir de Na_2CO_3 e NaHCO_3 (Merck) em água Milli-Q, com as concentrações de 1,8 mmol L^{-1} e 1,7 mmol L^{-1} , respectivamente. Este foi submetido, diariamente, à ultrasonificação por cerca de 15 minutos para promover a degasificação da solução antes de cada série de análises. As amostras filtradas também foram degasificadas imediatamente antes das análises. A detecção condutimétrica foi feita após a supressão química, usando-se H_2SO_4 100 mmol L^{-1} para regeneração do supressor, seguida de rinsagem com água Milli-Q. Ou seja, o módulo compacto trabalha com três unidades supressoras em um rotor. Uma unidade supressora está sempre em uso, enquanto as outras duas estão sendo regeneradas e rinsadas, respectivamente. Dessa forma, o cromatograma é produzido com um supressor recém-regenerado e com excelente reprodutibilidade.

O procedimento utilizado para quantificação foi a calibração externa. As soluções analíticas foram preparadas diariamente a partir de diluição de soluções de estoque com concentração 1.000 mg L^{-1} da marca IsoSol® (Brasil). As faixas de trabalho usadas para os íons fluoreto, brometo, nitrato, sulfato e fosfato foram de 20 a $3000 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (com concentrações intermediárias de 50, 100, 200, 400, 500, 800, 1000, 1500 e 2000). Para o íon cloreto, as concentrações foram dez vezes maiores do que os demais ânions, portanto, na faixa de 0,2 a 30 mg L^{-1} . Para o processamento dos resultados, foi usada a integração da área de pico, utilizando-se o próprio *software* do equipamento.

3.6.2. Determinação de ânions orgânicos

A determinação dos ácidos moderadamente fracos e dos fracos foi feita por cromatografia de exclusão e detecção por condutividade. A separação dos ácidos orgânicos ocorre em uma resina trocadora catiônica no meio fortemente ácido, como por exemplo: ácido sulfúrico ou ácido perclórico usados como eluente. As moléculas de água da fase móvel formam uma esfera de hidratação em torno dos grupos ácido sulfônico da fase estacionária. Isso resulta na formação de uma camada com carga parcialmente negativa, a chamada membrana *Donnan*, que é impermeável a ânions. Sob essas condições, os ácidos orgânicos a serem determinados estão predominantemente na forma não dissociada. Eles podem, então, se difundir através da membrana *Donnan* e interagir com a fase estacionária. Isso resulta no atraso e na separação dos ácidos orgânicos, de acordo com seus tamanhos e constantes de dissociação (Fritz & Gjerde, 2000, Metrohm, 2002).

Para a determinação de ânions orgânicos foi utilizado o mesmo equipamento descrito anteriormente e em condições semelhantes de operação. A coluna de separação foi a Metrosep Organic Acids (P/N 6.1005.200), o eluente HClO_4 $0,5 \text{ mmol L}^{-1}$, que foi diluído a partir do reagente concentrado (Merck) e, também, degasificado antes do uso. A injeção de $200 \text{ } \mu\text{L}$ de amostra foi feita automaticamente e a vazão de trabalho foi de $0,5 \text{ ml min}^{-1}$. O sistema de detecção foi condutimétrico com supressão química (solução de LiCl de 10 mmol L^{-1}). Nesse caso, a condutividade do eluente é reduzida substituindo-se os prótons altamente condutivos por cátions (Li^+) com condutividade relativamente menor. Há, dessa

forma, um aumento no valor do pH do eluente, que favorece a dissociação dos ácidos orgânicos e repõe prótons altamente condutivos, provocando um aumento na concentração dos íons. Como o primeiro efeito predomina, a sensibilidade aumenta em comparação com a detecção direta por condutividade.

As soluções de formiato e acetato para calibração foram preparadas diariamente a partir de diluição de padrões de estoque com concentração 1000 mg L⁻¹ da marca IsoSol® (Brasil). Para o preparo da solução de propionato foi usado sal de sódio (Merck). As faixas de análise dos três ácidos foram de 20 a 5000 µg L⁻¹ (com as concentrações intermediárias de 40, 60, 80, 100, 200, 500, 1.000, 2.000 e 3.000). É importante salientar que, para cada amostra e para cada ácido, foram utilizados pelo menos 5 pontos da calibração, adequados à faixa de concentração obtida. Para quantificação dos sinais cromatográficos foi usada a integração das áreas dos picos.

3.7. Análise dos constituintes inorgânicos no óleo

O objetivo desta etapa do trabalho foi o de quantificar o total dos constituintes inorgânicos presentes na mistura óleo-água para compará-los com os dados de concentração obtidos pela análise da fase aquosa. Além disso, a determinação de elementos traços no óleo, antes e depois da extração com água, permite conclusões importantes quanto à importância relativa da água associada ao óleo na análise química “total” do óleo. Devido à considerável dificuldade e morosidade na extração dos óleos, nem sempre isso está sendo feito, o que introduz, conseqüentemente, erros sistemáticos, especialmente para os elementos tipicamente associados à fase aquosa do óleo (por exemplo: Na, Mg, Ca, Sr, Fe).

Dois procedimentos para pré-tratamento do óleo foram empregados: a decomposição ácida assistida por radiação microondas e a obtenção de microemulsões das amostras de óleo.

3.7.1.

Análise do óleo por decomposição ácida em microondas

O método aplicado neste trabalho foi proposto por Fonseca (2000) e modificado por Duyck (2001). Foi utilizado o digestor de microondas modelo MARS 5 (CEM, EUA), equipado com um carrossel de sete bombas de Teflon[®] PFA (perfluoralcói) de 120 mL de capacidade para as análises. Os programas de aquecimento utilizados são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6: Condições utilizadas para decomposição ácida do óleo bruto assistida por forno de microondas.

	Programa 1		Programa 2	
	Potência (W)	Tempo (min)	Potência (W)	Tempo (min)
Estágio 1	300	10	300	10
Estágio 2	450	5	600	5
Estágio 3	0	10	0	10

Foram pesados diretamente no fundo das bombas de digestão (previamente descontaminadas através de repetidas lavagens com HNO₃ (10% v/v) sem e com utilização de microondas), 0,15 a 0,20 g de óleo e assim distribuídos no carrossel, do Digestor Mars CEM: cinco alíquotas de óleo a ser testado e dois brancos. O seguinte procedimento foi executado, cuidando-se para que entre cada adição de reagentes, as bombas fossem esfriadas sempre antes da abertura dos tampos:

1. Adição de 2,0 mL de HNO₃ concentrado e execução do programa 1.
2. Adição de mais 0,5 até 1,0 mL de HNO₃, aplicação do programa 2, repetido em caso de não ocorrer abertura desejada.
3. Adição de 1,5 mL de H₂O₂ 30% (supra puro - Merck) e execução do programa 2.
4. Adição de mais 1,5 mL de H₂O₂ se necessário e aplicação do programa 2.

A solução decomposta, de aparência transparente e fracamente amarelada, foi quantitativamente transferida para frascos de polietileno de 50 mL previamente pesados (marcas Sarstedt ou TPP), acompanhada de sucessivas lavagens do frasco digestor com água Milli-Q e finalmente avolumada a 16 g. Para a determinação dos

elementos menores e traços por ICP-MS e/ou ICP OES, as soluções foram diluídas, se necessário, adequadamente em 10 vezes ou mais. O material de referência certificado NIST-1634c (“resíduo de óleo combustível”) foi utilizado para determinar a exatidão da metodologia analítica, incluindo o pré-tratamento aqui descrito. Para a quantificação dos elementos nos óleos digeridos por ICP OES e/ou ICP-MS foi utilizado o método de calibração externa e com padronização interna (Y e Rh, respectivamente), semelhantemente como já descrito para análise de águas.

ICP OES: A partir de soluções-estoque monoelementares (Titrisol®-Merck, V e Si) e multielementares (Certipur Multielement Standard IV, Merck: Ag, Al, B, Ba, Bi, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, K, Li, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Sr, Tl e Zn) a 1000 mg L⁻¹ foram preparadas soluções de referência mista. Curvas analíticas foram estabelecidas com as concentrações de 4, 6, 8, 10, 20, 50, 100 µg L⁻¹ para o elemento Ba. A faixa de concentração de 4 a 500 µg L⁻¹ foi usada para os elementos Li, Mg, Sr, Zn, Fe, Mn e Co. Para o Al as concentrações foram de 20 a 500 µg L⁻¹. Para a determinação do K as concentrações variavam entre 10 e 1.000 µg L⁻¹, e para Ca entre 10 e 2.000 µg L⁻¹, com concentrações intermediárias de 10, 20, 50, 100, 200, 400, 500 e 1.000 µg L⁻¹. Para a determinação dos elementos Ni e V, a curva analítica foi construída com os padrões nas concentrações de 20, 50, 100, 200 e 400 µg L⁻¹. Para o elemento majoritário, Na, as concentrações utilizadas para a curva analítica foram 100, 200, 400, 500, 1.000, 2.000, 4.000 e 8.000 µg L⁻¹. Uma solução de ítrio de 100 µg L⁻¹ foi usada como padrão interno. O equipamento utilizado foi o ICP OES, Perkin-Elmer, modelo Optima DV 4300. Os parâmetros de operação do instrumento e os elementos investigados encontram-se na Tabela 4 do item 3.5.1.

Alguns elementos foram também determinados pela técnica de ICP-MS, utilizando-se o equipamento ELAN 5000 e seguindo-se procedimento semelhante ao detalhado para a análise de águas.

3.7.2.

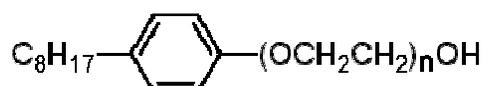
Análise do óleo na forma de microemulsão

A determinação dos elementos também foi realizada após preparo de microemulsões do petróleo em água, eliminando-se assim alguns dos problemas associados à decomposição ácida assistida por microondas (por exemplo:

contaminações oriundas das bombas digestoras, supressão de sinais devidos à alta concentração de HNO_3 nas soluções resultantes).

As características químicas das moléculas tensoativas podem ser favoráveis à estabilização de microemulsões, promovendo a íntima dispersão entre dois líquidos imiscíveis (usualmente água e óleo). As microemulsões são sistemas monofásicos dispersos, macroscopicamente homogêneos, termodinamicamente estáveis e opticamente transparentes. A denominação advém do fato das microemulsões serem formadas por gotículas aproximadamente esféricas e com diâmetros da ordem de algumas dezenas de nanômetros (10 – 100 nm), daí, a transparência ótica. Para a estabilização das emulsões, alguns fatores são primordiais como: as concentrações relativas de óleo, água, surfactante, o tamanho da cadeia do surfactante e dos constituintes do óleo, a temperatura da solução, a força iônica e a técnica usada para homogeneizar os componentes (Lord, 1991). A partir das interações energéticas entre as espécies envolvidas nesses sistemas foi desenvolvido o conceito de balanço hidrofílico-lipofílico (BHL). O balanço é estabelecido pelo grau de solvatação do tensoativo com o óleo em relação à sua interação com a água. Comercialmente, existem milhares de surfactantes disponíveis com valores de BHL na faixa de 0,1-90. Por inúmeros testes realizados com emulsões, concluiu-se que o surfactante deveria apresentar um valor de BHL na faixa de 8 - 18 para formar uma emulsão estável óleo em água (Becher, 1965). Pelo fato do petróleo conter uma grande variedade de compostos orgânicos, foi presumido que um surfactante contendo um valor de BHL próximo ao ponto central da faixa (8-18) seria razoável como ponto de partida dos testes para esse tipo de emulsão. O agente emulsificante também deveria ser do tipo não iônico, para evitar a contaminação da emulsão com contra-íons (normalmente Na^+) dos tipos iônicos e não depender do valor do pH da solução, visto que os surfactantes iônicos necessitam de pH elevado para sua eficiência máxima. O Triton X-100 (polietileno glicol tert-octilfenil éter), um surfactante não iônico com um valor de BHL de 13,5, satisfêz todos os critérios estabelecidos.

Triton[®] X-100 (n = 9-10)



A técnica descrita por Lord (1991) foi adaptada de forma a se obter microemulsões límpidas e estáveis por pelo menos um mês. A microemulsão foi preparada pesando-se em tubo de polietileno de 50 mL (marca TPP), com precisão do 0,1 mg, 0,50 g de óleo bruto e adicionando-se inicialmente 0,50 g do co-solvente tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno - Merck). Este co-solvente foi homogeneizado com o óleo em aparelho Vórtex e em seguida foi acrescentado 1,00 g do surfactante Triton X-100 (Sigma Ultra), que atua como agente emulsificante. A homogeneização da mistura foi feita novamente em aparelho Vórtex por cerca de 2 minutos, seguida da adição de pequenos volumes de água Milli-Q (≈ 1 mL) e contínua agitação até o volume final de aproximadamente 5,0 mL. Observou-se que um leve aquecimento (cerca de 2 minutos a 60 °C) do tubo favoreceu a obtenção de uma solução bem homogênea. Posteriormente, volumes maiores de água foram acrescidos ainda sob homogeneização alternada com aparelho Vórtex e em banho de ultra-som. A solução foi acidificada com HNO₃ (1,3% m/m) e avolumada até o peso final de 50 g (precisão: 0,1 mg).

Para a quantificação das emulsões foram utilizados os padrões monoelementares organometálicos Conostan® (Conostan Division, Ponca City, OK, EUA) em matriz de óleo: Co (5.000 $\mu\text{g g}^{-1}$), Sr (5.000 $\mu\text{g g}^{-1}$), Sc (2.000 $\mu\text{g g}^{-1}$) e o padrão multielementar Conostan® S-21 (100 $\mu\text{g g}^{-1}$: Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Si, Sn, Ti, V, Zn). Utilizou-se o óleo-base Conostan® 75 para integrar à composição do branco e dos padrões de calibração, visando ao assemelhamento das matrizes (*matrix matching*). Para a confecção das curvas analíticas, os padrões de Co, Sr e Sc (o último elemento usado como padrão interno), foram emulsionados com tetralina e Triton-X, pesando-se a massa adequada para se obter uma concentração de 10 $\mu\text{g g}^{-1}$. Quanto ao padrão S-21, ele foi emulsionado de forma a se obter uma concentração de 2 $\mu\text{g g}^{-1}$. As curvas na faixa de 2 – 320 ng g⁻¹ foram confeccionadas a partir da diluição das emulsões dos padrões com o óleo-base também emulsionado. As faixas de concentração dos elementos abrangidas pelas respectivas curvas analíticas são apresentadas na Tabela 7.

As microemulsões foram analisadas no mencionado espectrômetro de emissão Optima DV 4300. Foi utilizado um nebulizador tipo Meinhard, adequado para aspiração de suspensões (*slurries*), em combinação com uma câmara ciclônica (do

tipo *baffled*), ambos da marca Glass Expansion (Au). As condições operacionais (plasma e medição) foram idênticas às indicadas anteriormente. As faixas de concentração das curvas analíticas, as linhas espectrais e a forma de observação de cada elemento no plasma estão apresentadas na Tabela 7.

Para determinar a exatidão da metodologia nesta análise foi utilizado o material de referência certificado NIST-1634c (resíduo de óleo combustível) do *National Institute of Standards and Technology* (Gaithersburg, MD, EUA).

Tabela 7: Elementos, faixas de concentração, linhas analíticas [atômica (I) e iônica (II)] e modo de observação na análise de microemulsões do óleo pela técnica de ICP OES.

Elemento	Faixa de conc. (ng g ⁻¹)	Linha analítica (nm)	Modo observação
Na	20 – 320	589,592 (I)	Radial
Mg	4 – 320	280,271 (II)	Radial
Ca	40 – 320	317,933 (II)	Radial
Sr	4 – 320	421,552 (II)	Radial
Ba	4 – 20	493,408 (II)	Axial
Ni	20 – 320	231,604 (II)	Axial
V	10 – 320	292,402 (II)	Axial
Al	40 – 320	396,153 (I)	Axial
Zn	10 – 320	213,857 (I)	Axial
Si	80 – 320	251,611 (I)	Axial
Fe	10 – 320	238,204 (II)	Axial
Mn	4 -160	257,610 (II)	Axial
Co	4 – 320	238,892 (II)	Axial
Cd	40 – 320	228,802 (I)	Axial
Cu	4 – 320	324,752 (I)	Axial
Sc (PI)	-	424,683 (II)	Axial/Radial

Alguns elementos foram também determinados pela técnica de ICP-MS, utilizando-se o equipamento ELAN 5000, nas condições operacionais e parâmetros de medida similares aos apresentados na Tabela 5. Para a nebulização, entretanto, utilizou-se um nebulizador do tipo *cross flow*, com uma câmara de nebulização *Scott* refrigerada a 10 °C (Lord, 1991). Os isótopos normalmente determinados foram: ¹¹B, ²³Na, ³⁹K, ²⁴Mg, ²⁵Mg, ²⁷Al, ⁴⁴Ca, ⁴⁵Sc (PI), ⁴⁷Ti, ⁴⁸Ti, ⁵¹V, ⁵³Cr, ⁵⁵Mn, ⁵⁷Fe,

^{59}Co , ^{60}Ni , ^{62}Ni , ^{63}Cu , ^{65}Cu , ^{64}Zn , ^{66}Zn , ^{88}Sr , ^{103}Rh , ^{111}Cd , ^{114}Cd , ^{115}In , ^{138}Ba , ^{205}Tl ,
 ^{207}Pb e ^{208}Pb .