

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**Aplicação de RMN de Baixo Campo para estimar
características físicas e químicas de água de produção da
indústria de petróleo**

Maiara Pereira Machado

Dissertação de Mestrado em Química

**VITÓRIA
2016**

Maiara Pereira Machado

Aplicação de RMN de Baixo Campo para estimar características físicas e químicas de água de produção da indústria de petróleo

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química.

Orientador: Prof. Dr. Lucio Leonel Barbosa.

**VITÓRIA
2016**

**Aplicação de RMN de Baixo Campo para estimar
características físicas e químicas de água de produção da
indústria de petróleo**

Maiara Pereira Machado

**Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Química da
Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química.**

**Prof. Dr. Lucio Leonel Barbosa
Universidade Federal do Espírito Santo
Orientador**

**Profa. Dra. Geisamanda Pedrini Brandão Athayde
Universidade Federal do Espírito Santo**

**Prof. Luiz Alberto Conalgo
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA)**

**Universidade Federal do Espírito Santo
Vitória, Agosto de 2016**

Dados Internacionais de Catalogação-na-publicação (CIP)
(Biblioteca Central da Universidade Federal do Espírito Santo, ES, Brasil)

Machado, Maiara Pereira, 1992-
M149a Aplicação de RMN de baixo campo para estimar
características físicas e químicas de água de produção da
indústria de petróleo / Maiara Pereira Machado. - 2016.
75 f.: il.

Orientador: Lúcio Leonel Barbosa.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal
do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. RMN de baixo campo. 2. Elementos traços. 3.
Espectrometria de emissão óptica por plasma indutivamente
acoplado. 4. ICP OES. 5. Água produzida I. Barbosa, Lúcio
Leonel. II. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de
Ciências Exatas. III. Título.

CDU: 54

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus por tudo, pois sem Ele nada disso seria possível

Aos meus pais, Marlene e Luiz, aos meus irmãos Mariana e Felipe e ao meu noivo Bruno por acreditarem em mim, pela compreensão e por todo carinho.

Ao professor Dr Lúcio Leonel Barbosa, pela orientação, aprendizagem e pela paciência.

Aos meus colegas do laboratório de RMN.

Aos colegas do laboratório Espectrometria Atômica (LEA), principalmente à Kamila.

Aos professores Dr^a Geisamanda Pedrini Brandão Athayde, Dr Luiz Alberto Conalgo pela participação na banca examinadora.

À Capes pela bolsa concedida.

À todos que de alguma forma contribuíram para realização deste trabalho.

Para todas as realizações há um momento certo; existe sempre um tempo
apropriado para todo o propósito debaixo do céu.

(Eclesiastes 3:1)

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Curva típica do processo de produção de Óleo e Água	20
Figura 2. Problemas operacionais causados pela água de produção da indústria de petróleo	22
Figura 3. Esquema simplificado do Processamento primário de petróleo (PPP).....	23
Figura 4. Efeito causado pela aplicação de B_0 nos momentos magnéticos nucleares	30
Figura 5. Separação dos níveis de energia entre os estados α e β com dependência da intensidade do campo magnético B_0	30
Figura 6. Representação do cone de precessão dos spins (a) diagrama para o vetor magnetização resultante (M_0) gerado após a aplicação do campo magnético externo (b).....	32
Figura 7. Sequência de pulsos da técnica de CPMG	33
Figura 8. Diagrama de vetores ilustrando a sequência de pulso CPMG	33
Figura 9. Esquema da instrumentação de um espectrômetro de emissão óptica	34
Figura 10. Esquema de uma tocha utilizada no ICP OES	35
Figura 11. Representação dos processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma ⁴⁸	37
Figura 12: Curvas de decaimento da amplitude normalizada com o tempo para experimentos de CPMG: H_2O e solução “branco” (HNO_3) (a), Co^{2+} (b), Cr^{3+} (c), Cu^{2+} (d), Fe^{3+} (e), Mn^{2+} (f) e Ni^{2+} (g) para a faixa de concentração entre 0,5 e 10 $mg.L^{-1}$ em HNO_3 0,2% v/v.	46
Figura 13. Curvas de distribuição de tempo de relaxação transversal (T_2) para Co^{2+} (a), Cr^{3+} (b), Cu^{2+} (c), Fe^{3+} (d), Mn^{2+} (e) e Ni^{2+} (f)	47
Figura 14. Variação do tempo de relaxação transversal (T_2) e intensidade de emissão contra a concentração dos íons paramagnéticos (IPM) Co^{2+} (a), Cr^{3+} (b), Cu^{2+} (c), Fe^{3+} (d), Mn^{2+} (e) e Ni^{2+} (f)	48
Figura 15. Variação da taxa de relaxação transversal (T_2^{-1}) contra a concentração dos seis íons paramagnéticos: Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Ni^{2+}	50
Figura 16. Curvas para taxa de relaxação transversal (T_2^{-1}) contra intensidade de emissão óptica: (a) Co^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e (b) Co^{2+}	50
Figura 17. Curva para intensidade estimada por RMN de baixo campo contra a intensidade medida pela técnica de ICP OES para soluções aquosas de Co^{2+} (a),	

Cr ³⁺ (b), Cu ²⁺ (c), Fe ³⁺ (d), Mn ²⁺ (e) e Ni ²⁺ (f) na faixa de concentração de 0,5 a 10 mg L ⁻¹	54
Figura 18. Curva de decaimento CPMG para mistura dos íons Fe ³⁺ e Cr ³⁺ para a faixa de concentração entre 0,5 e 10 mg.L ⁻¹ em HNO ₃ 0.2% v.v ⁻¹	55
Figura 19. Curvas de distribuição de tempo de relaxação transversal (T ₂) para a mistura do Fe ³⁺ e Cr ²⁺	56
Figura 20. Curva de decaimento CPMG para mistura dos íons Mn ²⁺ e Ni ²⁺ (a) Fe ³⁺ , Cr ³⁺ e Ni ²⁺ (b) Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ni ²⁺ e Cu ²⁺ (c) Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ e Mn ²⁺ (d) Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ e Co ²⁺ (e) para a faixa de concentração entre 0,5 e 10 mg.L ⁻¹ em HNO ₃ 0.2% v.v ⁻¹	57
Figura 21. Curvas de distribuição de tempo de relaxação transversal (T ₂) para a mistura do Mn ²⁺ e Ni ²⁺ (a) Fe ³⁺ , Cr ³⁺ e Ni ²⁺ (b) Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ni ²⁺ e Cu ²⁺ (c) Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ e Mn ²⁺ (d) Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Mn ²⁺ e Co ²⁺ (e).....	59
Figura 22. Curvas de decaimento da amplitude normalizada obtida pela sequência de pulsos CPMG para águas produzidas <i>offshore</i>	60
Figura 23. Curvas de decaimento da amplitude normalizada obtida pela sequência de pulsos CPMG para as águas produzidas <i>offshore</i>	61
Figura 24. Correlação entre ln T ₂ e propriedades físico-químicas: Salinidade (a), Salinidade com grupo 2 (b), Condutividade (c) e pH(d).	65
Figura 25. Correlação entre salinidade e condutividade das águas produzidas <i>offshore</i>	66
Figura 26. Correlação entre o tempo de relaxação transversal (T ₂) e a salinidade (a) e do logaritmo natural de T ₂ com o pH (b).....	67

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar média do petróleo.....	17
Tabela 2. Classificação do petróleo em relação ao seu grau API.....	18
Tabela 3. Faixas de concentração de várias classes de ocorrência natural de metais e produtos químicos orgânicos em nível mundial de água de produção	21
Tabela 4. Relação das concentrações limite de Cr, Cu Fe, Mn e Ni permitidos para descarte de água de produção em águas salinas da Classe I pelo CONAMA.....	25
Tabela 5: Condições de operação do espectrômetro de ICP OES para íons paramagnéticos.....	43
Tabela 6. Condições de operação do forno de micro-onda	43
Tabela 7. Condições de operação do espectrômetro de ICP OES para água de produção	43
Tabela 8. Variação do tempo de relaxação transversal (T_2) dos IPM Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} na faixa de concentração de 0,5 a 10 mg.L ⁻¹	46
Tabela 9. Parâmetros das curvas analíticas para Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni por ICP OES.....	49
Tabela 10. Intervalos dos valores de T_2^{-1} para Co^{2+} Cr^{3+} Cu^{2+} Fe^{3+} Mn^{2+}	50
Tabela 11. Parâmetros analíticos LD e LQ, coeficientes da equação da reta e fator de determinação linear da curva entre a taxa de relaxação e a intensidade de emissão.....	52
Tabela 12. Tempo de relaxação transversal T_2 para mistura de Fe^{3+} e Cr^{3+} e Fe^{3+} e Cr^{3+} separados	55
Tabela 13. Tempo de relaxação transversal T_2 para mistura de Mn e Ni; Fe, Cr e Ni; Fe, Cr, Ni e Cu; Fe, Cr, Ni, Cu e Mn; e Fe, Cr, Ni, Cu, Mn e Co.	58
Tabela 14. Valores de T_2 para águas produzidas <i>offshore</i>	60
Tabela 15. Valores de T_2 para as águas produzidas	61
Tabela 16. Concentrações dos elementos obtidas por ICP OES e o tempo de relaxação transversal T_2	63
Tabela 17. Valores de T_2 e características fisico-química para as águas produzidas <i>offshore</i>	64
Tabela 18. Valores de T_2 e características fisico-química para as novas águas produzidas <i>offshore</i>	66

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

API – *American Petroleum Institute*

ASTM – *American Society for Testing and Materials*

BSW – *Basic Sediment and Water*

CPMG – *Carr-Purcell-Meiboom-Gill*

CONAMA – *Conselho Nacional de Meio Ambiente*

ET AAS – *espectrometria de absorção atômica com atomizador eletrotérmico (electrothermal atomic absorption spectrometry)*

F ASS – *espectrometria de absorção atômica com chama (flame atomic absorption spectrometry)*

GF ASS – *espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (grafite furnace atomic absorption spectrometry)*

HPA – *Hidrocarbonetos policíclicos aromáticos*

ICP-MS – *espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (inductively coupled plasma mass spectrometry)*

ICP OES – *espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (inductively coupled plasma optical emission spectrometry)*

IPM – *Íons Paramagnético*

LD – *Limite de Detecção*

LQ – *Limite de Quantificação*

PPP – *Processamento primário de petróleo*

RMN – *Ressonância Magnético Nuclear*

RMN DT – *Ressonância Magnético Nuclear no domínio do tempo*

TOG – *Teor de óleos e graxas*

UFES – *Universidade Federal do Espírito Santo*

UPGN – *Unidade de processamento de gás natural*

XRF - *fluorescência de raios-x (X-ray fluorescence)*

LISTA DE SÍMBOLOS

B_0 - Intensidade do campo magnético externo

E - Energia de um estado de spin nuclear

h - Constante de Planck

I - Número quântico de spin nuclear

K - Kelvin

k - Constante de Boltzmann

L - Momento angular de spin nuclear

$L \text{ min}^{-1}$ - Litro por minuto

m - Numero Quântico magnético

mg L^{-1} - Miligrama por litro

M_0 - Magnetização resultante paralela ao campo magnético externo

n - Numero de íons

P - População de spin

R_f - Radiofrequência

T - Temperatura

T_1 - Tempo de relaxação longitudinal

T_1^{-1} - Taxa do tempo de relaxação longitudinal

T_2 - Tempo de relaxação transversal

T_2^{-1} - Taxa do tempo de relaxação transversal

ω_0 - Frequência angular de Larmor

μ - Momento magnético nuclear

$\mu\text{g kg}^{-1}$ - Micrograma por quilograma

$\mu\text{g L}^{-1}$ - Micrograma por litro

γ - Razão giromagnética

η - Viscosidade

δ - Tempo de aplicação entre dois pulsos em uma sequência.

RESUMO

A composição da água de produção da indústria de petróleo é variada e depende das características e profundidade do campo produtor. Dentre os constituintes, estão alguns íons paramagnéticos como: Co, Cr, Cu, Fe em pequenas concentrações. Os íons paramagnéticos interagem fortemente com o solvente, provocando reduções apreciáveis nos tempos de relaxação transversal (T_2). Nesse trabalho aplicou-se a ressonância magnética nuclear (RMN) no domínio do tempo, com o auxílio da espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) para estimar a concentração dos íons paramagnéticos Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa e em águas produzidas de petróleo. Os resultados para o meio aquoso mostraram que a técnica de RMN de baixo campo possibilita uma boa correlação com a técnica de ICP OES, dando uma correlação linear entre a taxa de relaxação transversal (T_2^{-1}) e a intensidade de emissão para a faixa de concentração de 0,5 a 10 mg.L^{-1} , assim sugere-se que a taxa de relaxação transversal pode ser usada como uma “sonda” de emissão óptica, o que possui vantagens como redução de custo, maior rapidez das análises e não destrutividade das amostras. Já a análise de águas produzidas levou a redução nos valores de T_2 que variou entre 1,09 a 0,14 s. Foram determinadas as concentrações dos íons por ICP OES e observou a existência de uma correlação com a concentração e T_2 , porém não foi possível estimar a concentração destes íons nas águas. A partir do estudo de T_2 das águas produzidas foi correlacionado com algumas características físico-químicas como: a salinidade, condutividade e pH. Foram obtidas correlações razoáveis de T_2 com a salinidade e o logaritmo natural de T_2 com o pH.

Palavras-chave: RMN baixo campo, ICP OES, íons paramagnéticos, águas de produção da indústria de petróleo

ABSTRACT

The composition of the produced water is varied and depend on the characteristics and depth of the oil production field. Among the constituents are some paramagnetic ions such as Co, Cr, Cu, Fe in small concentrations. Paramagnetic ions interact strongly with the solvent, causing appreciable reduction in the transverse relaxation time (T_2). In this work applied to nuclear magnetic resonance (NMR) in the time domain with the aid of inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) to estimate the concentration of paramagnetic ions Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} and Ni^{2+} in aqueous solution and water in oil produced. The results for the aqueous medium showed that the low field enables a good correlation with ICP OES, giving a linear correlation between the transverse relaxation rate (T_2^{-1}) and the emission intensity for the range of concentration from 0.5 to 10 mg.L^{-1} , concluding that the transverse relaxation rate can be used as a "probe" optical emission, which has advantages such as reduced costs, faster analyzes and not destructiveness of the sample. Since the produced water analysis led to reduction in T_2 values from 1.09 to 0.14 s. They determined the concentrations of ions by ICP OES and noted the existence of a correlation with the concentration and T_2 , however it was not possible to estimate the concentration of these ions in the water. From T_2 study of produced water was correlated with some chemical-physical characteristics as salinity, conductivity, and pH. reasonable correlations were obtained from T_2 to the salinity and the natural logarithm of T_2 with pH.

Keyword: Low field NMR, ICP OES, paramagnetic ions, water produced oil

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	15
1.1 Petróleo	16
1.2 Água de produção da indústria de petróleo.....	18
1.3 Íons paramagnéticos	26
1.4 Ressonância Magnética Nuclear.....	28
1.4.1 Relaxação Transversal.....	32
1.5 A técnica ICP OES	33
2. OBJETIVOS	39
2.1 Objetivo geral.....	39
2.2 Objetivos específicos	39
3. PARTE EXPERIMENTAL	40
3.1 Materiais, Reagentes.....	40
3.2 Amostras.....	41
3.3 Instrumentação.....	41
3.4 Procedimento Experimental.....	42
3.4.1 Caracterizações das amostras de água de produção.....	42
3.4.2 Análise por RMN.....	43
3.4.3 Análise por ICP OES.....	43
4. RESULTADO E DISCUSSÃO	44
4.1 Íons paramagnéticos.....	44
4.1.1 Mistura dos íons paramagnéticos em solução aquosa.....	53
4.2 Água de produção da indústria de petróleo.....	57
4.2.1 Estudo da água de produção no RMN.....	57
4.2.2 Estudo da água de produção por ICP OES.....	60
4.2.3 Estudo das propriedades físico-química	63
5. CONCLUSÃO	67
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	68

1. INTRODUÇÃO

O petróleo é uma fonte energética de grande importância para economia brasileira e mundial. Em um reservatório de petróleo existe óleo, gás e água. O maior interesse da indústria petrolífera é somente a produção de hidrocarbonetos (óleo e gás), tendo então a necessidade da retirada das impurezas nelas contida, principalmente a água.

A água presente no reservatório é constituída de sais, micro-organismos e gases dissolvidos, além de material em suspensão, que podem provocar uma série de problemas como corrosão e incrustação nas etapas de produção, transporte e refino do petróleo, que colocam em risco às operações, comprometem a segurança operacional e elevam os custos relacionados aos processos. Assim, a sua separação do óleo produzido deve ser feita o mais rápido possível.¹

Dentre os compostos inorgânicos, são encontrados vários cátions e ânions, dentre eles metais pesados e materiais radioativos. Os metais como cádmio, cobre, níquel, chumbo e zinco, são geralmente encontrados na água de produção em concentrações maiores que em água do mar.² Os estudos de metais também possui importância nas indústrias. O Fe, Mn e Cr são importantes no estudo do processo de corrosão, podendo ser um indicativo de corrosão, pois são metais presente nas tubulações de aço e o Ni é elemento bem característico no petróleo, estando presente na composição do óleo na forma de complexos organometálicos. Somado a isto, a determinação destes elementos na água de produção é importante na busca de uma correlação com o petróleo.

Dentre as técnicas utilizadas para o estudo de água de produção da indústria de petróleo estão as seguintes: espectrometria de absorção atômica, que pode ser com chama (F AAS) ou com atomização eletrotérmica (ET AAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e fluorescência de raios-x (XRF).³⁻⁸ São técnicas que possuem alta sensibilidade, baixos limites de detecção, porém necessita procedimentos laboriosos de pré-tratamento de amostra, o que torna a análise mais complexa, demorada e, em alguns casos, com maior custo.

RMN é uma técnica espectroscópica em que os núcleos quando irradiados com radiofrequência em um campo magnético absorvem energia em uma frequência específica.⁹ O RMN permite inúmeras aplicações na indústria petrolífera tanto para

caracterização de reservatórios quanto as propriedades físicas e químicas dos fluídos e na determinação de características petrofísicas como porosidade e permeabilidade.¹⁰⁻¹⁴ Existem estudos na literatura determinando as concentrações de íons paramagnéticos utilizando o RMN no domínio do tempo^{11,13,15-16}, porém constatou-se que ainda não há trabalhos publicados para análise de água de produção da indústria de petróleo.

Desta forma, a realização deste estudo tem como finalidade contribuir para difusão da técnica de RMN-DT para estimar a concentração de íons paramagnéticos e propriedades físico-químicas da água de produção da indústria de petróleo, visto que a técnica de RMN-DT é uma técnica de análise rápida, não destrutiva e que não requer preparação prévia da amostra.

1.1 Petróleo

O petróleo é conhecido a milhares de anos. Diversas civilizações usavam essa mistura de hidrocarbonetos para pavimentação, impermeabilização, iluminação e como fonte de energia. Atualmente o petróleo é a principal fonte de energia do mundo e está presente em diversos produtos e derivados como gasolina, diesel entre outros utilizados pela sociedade no dia-a-dia.¹⁷

De acordo com a American Society for Testing and Materials, ASTM, (norma D4175-09a)¹⁸ o petróleo é definido como “uma mistura de ocorrência natural, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos e derivados orgânicos sulfurados, nitrogenados e oxigenados e outros elementos”.

O petróleo no estado líquido é uma substância oleosa, menos densa que a água e inflamável. Tem cheiro característico e pode ser encontrado em cores de várias tonalidades (preta, esverdeada, entre outros). De acordo com a teoria da origem orgânica, ele foi formado pela decomposição de grandes quantidades de material vegetal e animal, que submetidos à ação de pressão e calor formaram misturas de substâncias constituídas conhecidas como hidrocarbonetos, que são constituídas basicamente de átomos de carbono e hidrogênio. Outros elementos (heteroátomos) como nitrogênio, enxofre e oxigênio podem também fazer parte da constituição de determinados tipos de petróleo, além da presença de certos tipos de metais, sob a

forma de sais de ácidos orgânicos.^{1,19} Na Tabela 1 são apresenta as proporções dos principais constituintes geralmente encontrados no petróleo bruto.

Tabela 1. Composição elementar média do petróleo

Elemento	Composição (%)
Carbono	83 a 87
Hidrogênio	11 a 14
Enxofre	0,06 a 8,0
Nitrogênio	0,11 a 1,7
Oxigênio	0,1 a 2,0
Metais	0,30

O petróleo depois de formado não se acumula na rocha geradora, ele migra até uma rocha porosa, que se encontre capeada por uma rocha impermeável (rocha selante), aprisionando-se em seu interior. Nestes reservatórios costuma-se encontrar o gás natural ocupando as partes mais altas, enquanto o óleo e a água salgada ocupam as partes mais baixas, em função da diferença de densidade e da imiscibilidade que há entre as fases.²⁰

Os hidrocarbonetos presentes no petróleo apresentam propriedades físicas bastantes distintas entre si, o que se reflete sobre as propriedades. Estas propriedades podem variar bastante de acordo com o tipo de hidrocarboneto predominante, que pode ser do tipo parafínico (hidrocarbonetos de cadeia linear, ramificada e cíclica), naftênico (hidrocarbonetos saturados com um ou mais anéis e cadeias laterais) ou aromático (apresentam um ou mais anéis, como benzeno, podendo apresentar em sua estrutura cadeias parafínicas e anéis naftênicos).²¹

Uma das formas mais utilizadas para classificar o petróleo é o grau API, criado pelo *American Petroleum Institute*, para expressar a densidade do petróleo. A equação 1 mostra a equação usada para calcular o grau API. Quanto maior for a densidade do petróleo, menor será seu grau API, e assim mais pesado será o petróleo. Os óleos são classificados de leve até extrapesado, conforme na tabela 2.¹⁷

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\rho} - 131,5 \quad (\text{Equação 1})$$

Tabela 2. Classificação do petróleo em relação ao seu grau API

Classificação	Grau API
Leve	>31,1
Médio	22,3 a 31,1
Pesado	10,0 a 22,3
Extrapesado	< 10,0

O valor do grau API é um bom indicativo de que tipos de derivados serão obtidos em grandes quantidades em determinado óleo. Em geral, quanto maior o °API, maior a quantidade de derivados de alto valor agregado, como os combustíveis (gasolina, diesel e gás liquefeito de petróleo, GLP), em relação a um petróleo de menor grau API. O petróleo produzido no Brasil é composto por 23 correntes predominantes, aonde o peso médio do petróleo produzido no Brasil é de 24,6° API, que é um petróleo médio de acordo com a classificação do *American Petroleum Institute*.²⁴

1.2 Água de produção da indústria de petróleo

Ao longo da vida produtiva de um campo de petróleo ocorre, geralmente, a produção simultânea de óleo, gás e água, além de impurezas sólidas. Desta forma, a água sempre será produzida em algum momento da vida de um poço de petróleo.

A água de produção da indústria de petróleo é proveniente da mistura entre as águas originais do reservatório — a água conata ou água de formação e a água do aquífero — com a água injetada.²²

A água conata, também chamada de água de formação é aquela água que já estava presente no reservatório, de origem continental ou marítima, desde a formação do óleo. E a água do aquífero, é aquela localizada nas regiões com grandes acumulações de água (zona saturada em água), que podem estar adjacentes às formações de rocha portadoras de hidrocarbonetos. A água injetada, ou água de injeção, é basicamente a água do mar, mais comum em campos *offshore*, ou água doce (*onshore*) que foi utilizada durante os processos de exploração do petróleo.¹⁹

No reservatório as fases água e óleo encontram-se separadas. No entanto, os intensos processos de agitação e cisalhamento que ocorrem durante a produção proporcionam a formação de emulsões do tipo água em óleo (A/O) que é uma dispersão da água em gotículas muito pequenas na massa oleosa. Para remoção da água emulsionada se aplica produtos químicos desemulsificantes, que promovem a coalescência das gotas da água.

A água também pode ser encontrada na forma livre, o que facilita o processo de separação por uma simples decantação, e dissolvida, que apesar da solubilidade da água e do óleo ser muito pequena, se estiver presente átomos de nitrogênio e enxofre na composição do petróleo torna-se possível que a água se solubilize no óleo, que podem ser separada pela destilação.¹

A quantidade de água que é produzida associada a hidrocarbonetos é dependente de uma série de fatores, tais como: características do reservatório de onde os fluidos são produzidos, idade dos poços produtores e métodos de recuperação de petróleo utilizados.

Durante a produção em um poço retiram-se, em média, apenas 25% do petróleo, portanto, 75% ficariam retidos, esperando que novas técnicas, capazes de aumentar a eficiência dos meios de extração, sejam utilizadas. O fator de recuperação podem varia segundo a natureza dos reservatórios como porosidade, permeabilidade, composição das rochas, e de acordo com as características do petróleo como maior ou menor viscosidade.²³

Para que a porcentagem recuperável aumente devem-se aplicar técnicas especiais como a injeção de fluidos como água, gás natural, ar comprimido, vapor ou substâncias químicas especiais em poços de injeção para aumentar a pressão e a temperatura do reservatório estimulando a recuperação de hidrocarbonetos. Este processo é basicamente mecânico, no qual o óleo é pressurizado pelo fluido, fazendo com que ele seja deslocado para fora dos poros da rocha, não havendo miscibilidade significativa entre o fluxo injetado e o petróleo.²⁴

Uma das questões mais preocupantes que envolvem a produção de água gerada nessa atividade é o aumento gradativo em volume de água produzida à medida que os poços vão amadurecendo e que novos poços são perfurados. No final da vida produtiva do poço a quantidade de água pode chegar a 99% do total de fluidos produzidos. Na Figura 1 está apresentada uma curva característica de

produção de óleo e água durante o avanço do tempo de produção de um reservatório de petróleo.²⁵

Quando a produção de petróleo é acompanhada de elevados teores de água diz-se que o campo é maduro, sendo este teor avaliado pelo ensaio de *BSW* (*Basic Sediment and Water*), que determina também o teor de sedimentos. Cabe ressaltar, que o óleo enviado para refino deve ter no máximo um teor de 1% de BSW, visto que um teor acima deste traria sérios danos às unidades de processo, limitando o tempo de campanha e aumentando os custos do processamento.¹

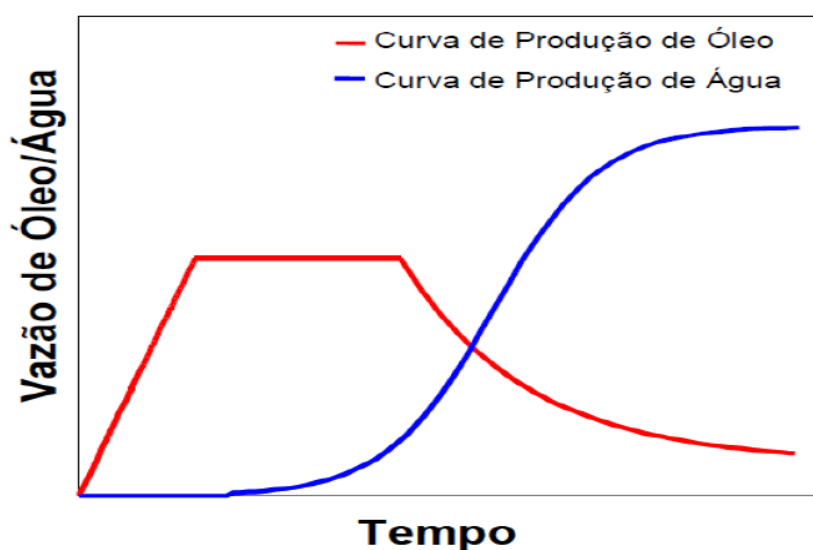


Figura 1. Curva típica do processo de produção de Óleo e Água

A composição química da água de produção da indústria de petróleo é muito complexa, e depende da composição das águas conata/de formação e injetada, assim como da água do mar. Pode variar amplamente dependendo do tipo e idade do campo, origem e qualidade do óleo, bem como do procedimento empregado para a extração. Os principais constituintes deste tipo de água são microrganismos (bactérias, algas e fungos entre outros), sólidos em suspensão (argilas, siltes, óxidos, hidróxidos, sulfetos e carbonatos), gases e diversos íons dissolvidos, tais como: cloreto, bicarbonato, sulfato, dióxido de carbono, sulfeto de hidrogênio e oxigênio. Além desse, destaca-se também a presença de íons como por exemplo: bário, cádmio, ferro, cromo, vanádio, manganês, chumbo, níquel e cobre, sendo algumas dessas espécies paramagnéticas. Por fim, o óleo residual e frações voláteis de compostos aromáticos, hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA), ácidos

orgânicos e fenóis. Os teores de sais dissolvidos encontrados nessas águas são extremamente variáveis, sendo, em média, 3 a 4 vezes superiores aos normalmente existentes na água do mar (30000-40000 mg.L⁻¹).^{1,26}

Na Tabela 3, encontra-se a descrição da ocorrência natural de metais e produtos químicos orgânicos em nível mundial de águas de produção. Nota-se que as concentrações descritas na Tabela 3 são as faixas de concentrações para todos os extremos relatados em amostras de água de produção. Destaca-se também que os valores mais altos são extremamente raros.²⁷

Tabela 3. Faixas de concentração de várias classes de ocorrência natural de metais e produtos químicos orgânicos em nível mundial de água de produção

Classe química	Faixa de concentração (mg.L ⁻¹)
Carbono orgânico total	≤ 0,1 – > 11.000
Hidrocarboneto saturado total	17 – 30
BTEX total	0,068 – 578
HPAs total	0,04 – 3,0
Fenóis totais	0,6 – 23
Ácidos orgânicos totais	≤ 0,001 – 10.000
Sulfatos	≤ 1,0 – 8.000
Arsênio	0,000004 – 0,32
Bário	≤ 0,001 – 2.000
Cádmio	0,0000005 – 0,49
Cromo	≤ 0,000001 – 0,39
Cobre	≤ 0,000001 – 55
Ferro	≤ 0,0001 – 465
Chumbo	≤ 0,000001 – 18
Manganês	0,0002 – 7,0
Mercúrio	< 0,000001 – 0,075
Níquel	< 0,000001 – 1,67

As águas de produção, geralmente, possuem pH menor que 7,0 e teor de bicarbonato superior a 150 mg.L^{-1} . Diversos micro-organismos, tais como, bactérias, algas e fungos, estão frequentemente presentes, podendo gerar através dos seus metabolismos substâncias de caráter corrosivo (ácidos sulfídrico, sulfúrico, etc.). Além desses constituintes, as águas de produção são ricas em materiais em suspensão tais como, óleo e sólidos, provenientes das rochas (silte, argilas, entre outros), de processos corrosivos (óxidos, sulfetos e hidróxidos de ferro) e de incrustações (carbonato de cálcio e sulfato de bário, estrôncio e cálcio). Siltes e argilas são liberados da rocha durante a fase de produção e incrustações resultam da interação entre a água injetada e a salmoura.^{1,26}

A água que é produzida associada ao petróleo pode causar uma série de problemas nas etapas de produção, transporte e refino, tais como:

- Um custo elevado de transporte, em função do maior consumo de energia. As emulsões do tipo *A/O* apresentam viscosidade muito superior a do óleo desidratado, o que aumenta as perdas de carga e diminui a eficiência do sistema transferência de óleo;
- A corrosão e incrustação de instalações (tubulações, equipamentos e acessórios), com o conseqüente comprometimento da segurança operacional;
- Danos aos catalisadores utilizados no processamento do óleo efetuado nas refinarias e deterioração da qualidade dos derivados. [27]

Na Figura 2 mostra alguns problemas operacionais como a incrustação formada na coluna de produção de um poço e a corrosão em válvula constituinte de uma instalação produtora de petróleo e gás natural.¹



Figura 2. Problemas operacionais causados pela água de produção da indústria de petróleo

Por causa destes inconvenientes nos processos de produção, a separação do petróleo deve ser feita o mais cedo possível preferencialmente no próprio campo produtor ou em suas imediações. Isto é realizado através de instalações, denominadas facilidades de produção, que têm a finalidade de efetuar o processamento primário dos fluidos, ou seja, a separação gás/óleo/água. Na figura 3 mostra um esquema simplificado do processamento primário do petróleo (PPP).¹

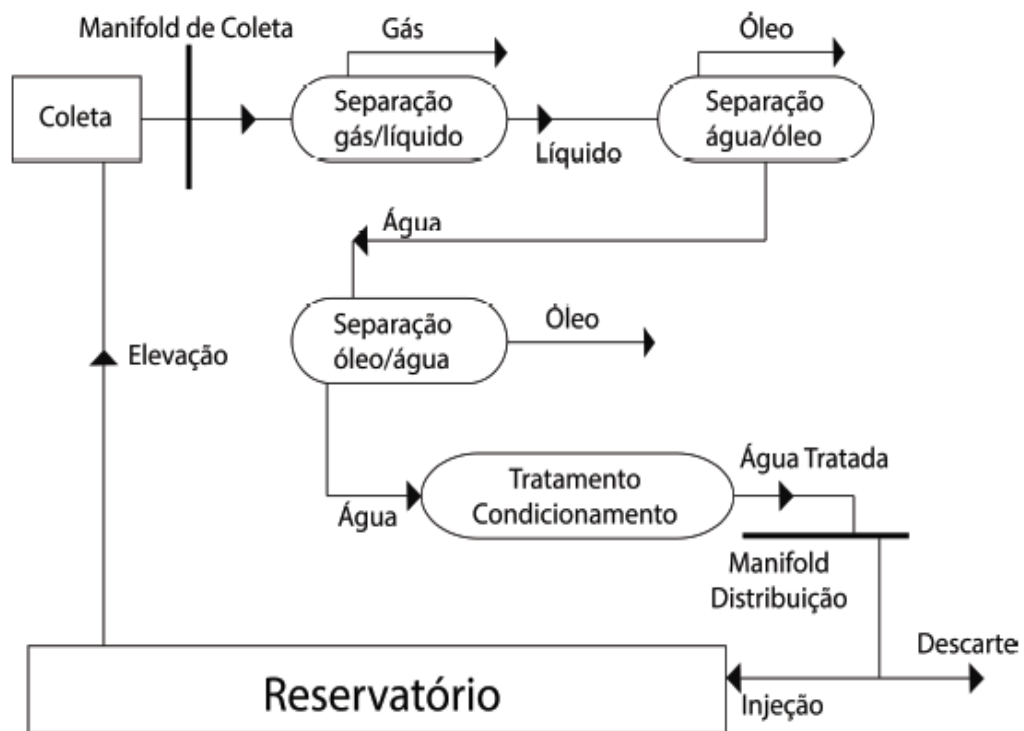


Figura 3. Esquema simplificado do Processamento primário de petróleo (PPP)

De forma geral as principais finalidades do processamento são: efetuar a separação do gás/óleo/água, condicionar os hidrocarbonetos para que possam ser transferidos para refinarias e/ou unidades de processamento de gás natural (UPGN) e tratar a água de produção de forma que ela seja dada o destino mais adequado. O descarte deve ser feito o mais próximo possível do campo produtor ou no próprio campo, para evitar problemas no transporte e armazenamento, além de desperdícios de energia.

Em campos terrestres (*onshore*) a solução adotada é injetá-la em rochas permoporosas, através de poços (injetores), para fins de recuperação secundária ou simples descarte na subsuperfície, após o devido tratamento, de modo que a mesma

não venha causar problemas aos equipamentos e ao reservatório, através de corrosão e/ou entupimento; e em campos marítimos (*offshore*): lançá-la adequadamente ao mar, após reduzir o teor de óleo aos níveis exigidos pela legislação.

Em caso de descarte, existem resoluções da Legislação Brasileira que devem ser seguidas. A Resolução CONAMA nº 393/2007 é específica para o gerenciamento de água de produção em plataforma. “dispõe sobre o descarte contínuo da água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural” no que se refere a um valor padrão de teor de óleos e graxas (TOG) — concentração média mensal de até 29 mg.L^{-1} , com valor máximo diário de 42 mg.L^{-1} — e define alguns parâmetros que devem ser monitorados mensal e semestralmente, como os compostos inorgânicos, incluindo cromo (Cr), ferro (Fe), mercúrio (Hg), manganês (Mn), níquel (Ni), chumbo (Pb) e vanádio (V); e outros parâmetros complementares, como carbono orgânico total (COT), pH, salinidade, temperatura e nitrogênio amoniacal total; entre outros.²⁸

Apesar de não especificar a concentração limite destes constituintes inorgânicos que podem ser encontrados nos descartes, a Resolução nº 393/2007 estabelece que as águas onde se encontram as plataformas são consideradas Águas Salinas de Classe I, conforme definição da Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005.²⁸

Segundo a Resolução CONAMA 357/2005, Águas Salinas de Classe I são águas com salinidade igual ou superior a 30‰ de salinidade, que podem ser destinadas à recreação de contato primário; à proteção das comunidades aquáticas; e à aquicultura e à atividade de pesca — e deverão seguir as condições e padrões de qualidade das águas, no que se refere à concentração máxima de parâmetros inorgânicos, de acordo com a Tabela 4, na qual se apresenta como destaque: cobre total; cromo total; ferro dissolvido, manganês total e níquel total.²⁹

Tabela 4. Relação das concentrações limite de Cr, Cu Fe, Mn e Ni permitidos para descarte de água de produção em águas salinas da Classe I pelo CONAMA.

Parâmetros inorgânicos	Valor máximo
Cobre total	0,005 mg.L ⁻¹ Cu
Cromo total	0,05 mg.L ⁻¹ Cr
Ferro dissolvido	0,3 mg.L ⁻¹ Fe
Manganês total	0,1 mg.L ⁻¹ Mn
Níquel total	0,025 mg.L ⁻¹ Ni

O conhecimento da composição constitui excelentes marcadores podendo revelar a dinâmica do fluxo subterrâneo, a mistura de fontes distintas e a origem da salinização dessas águas.³⁰

Poucos trabalhos são encontrados na literatura para a determinação destes metais na água de produção, sendo que estas determinações são realizadas em técnicas espectrométricas. Bezerra et al³ realizou um estudo para determinar alguns elementos como o cádmio, manganês e cromo em efluentes com uma salinidade alta (10 a 70%) como a água de produção da indústria de petróleo utilizando a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), após uma extração dos metais utilizando a técnica de extração no ponto nuvem que é uma técnica que se baseia no fenômeno de turbidez de uma solução aquosa contendo surfactante acima da concentração micelar crítica, ocasionado pela adição do octilfenoxipolietoxietanol (TRITON X-114) e a fim de se evitar interferências na introdução da amostra ocasionadas pela salinidade residual, foi utilizada a padronização interna por ítrio para corrigir este problema.

Dórea et al⁵ determinou os teores de chumbo, cobalto, cobre, ferro, manganês, níquel e zinco por espectrometria de absorção atômica por chama (FAAS), utilizando extração em fase líquida (APDC-MIBK). Já Cassella et al⁴ determinou manganês na água de produção utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica eletrotérmica (ETAAS) usando modificadores químicos. Freire e Santelli⁶ determinaram cobalto, cobre, manganês, níquel e chumbo por GF AAS, utilizando resina Chelex-100® para a eliminação da matriz e pré-concentração dos analito, em soluções altamente salinas, entre 57 a 82%. Recentemente, Penha et al³¹ determinou cobalto, cromo, ferro, manganês, níquel, selênio e vanádio por ICP

OES utilizando digestão acida assistida por micro-ondas para preparação das amostras, utilizando 15 gramas das amostras com 2 mL de HNO₃ concentrado. Foi utilizado Sc como padrão interno para corrigir o problema da alta salinidade. Todos os trabalhos citados nas referências bibliográficas determinaram a concentrações dos elementos em termo de $\mu\text{g.L}^{-1}$.

1.3 Íons Paramagnéticos

Os sistemas paramagnéticos são aqueles que apresentam espécies químicas com um ou mais elétrons desemparelhados, a susceptibilidade magnética positiva. Os momentos magnéticos atômicos não interagem entre si e na ausência de campo magnético externo estão distribuídos em direções aleatórias, resultando em um momento magnético nulo. Quando a amostra é submetida a um campo magnético externo, se a energia de interação dos momentos magnéticos com esse campo não for muito menor que a energia térmica, então a orientação dos momentos magnéticos tende a se alinhar com o campo. Porém, se a energia térmica for muito maior, a orientação dos momentos magnéticos tende a continuar aleatória e a magnetização não muda. Assim, temperaturas mais elevadas tendem a aumentar a desordem dos momentos, reduzindo a magnetização.³²

Os sistemas paramagnéticos podem ser constituídos de átomos, moléculas e defeitos da rede cristalina que possuem número ímpar de elétrons, como radicais orgânicos, átomos isolados de sódio. Estes sistemas também podem conter átomos e íons isolados com uma camada interna parcialmente preenchida como é o caso de elementos de transição, íons isoeletrônicos com os elementos de transição, terras raras e actínídeos, ainda podem ser formados de metais ou de alguns compostos com número par de elétrons, como a molécula de oxigênio e certos birradicais orgânicos.³³

Os momentos magnéticos dos spins eletrônicos são 1000 vezes maiores do que os dos spins nucleares e por isso tendem a dominar o processo de relaxação. Mesmo concentrações pequenas de íons paramagnéticos pode ter um grande efeito na relaxação de fluidos e soluções.³²

A técnica de ressonância magnética nuclear tem sido aplicada para estudar o tempo de relaxação longitudinal (T_1) e transversal (T_2) para os prótons em presença de compostos paramagnéticos. É bem conhecido que as taxas de relaxamento longitudinal (T_1^{-1}) e transversal (T_2^{-1}) aumentam em sistemas que apresentam

solutos paramagnéticos.⁹. Isto ocorre como consequência do forte campo magnético oscilante causado pelo grande momento magnético de elétrons, o movimento Browniano de moléculas de solvente e prótons de troca entre a esfera de coordenação interna e externa de complexos de metais paramagnéticos. Também devido ao movimento Browniano, os íons paramagnéticos causam uma grande flutuação no campo magnético local, devido aos seus elétrons desemparelhados, fazendo com que os núcleos excitados das moléculas do solvente e/ou do soluto, retornem rapidamente ao estado fundamental.³⁴

A primeira observação deste fenômeno foi publicada em 1946 por Bloch, Hansen e Packard³⁵ com a redução do tempo de relaxação de solução aquosa contendo Fe³⁺. Os autores explicaram que a redução do tempo de relaxação era causada pela presença de elétrons desemparelhados da espécie Fe³⁺. Em 1948, Bloomberg, Purcell e Pound³⁶ propôs o modelo conhecido como BPP para explicar as diminuições de T₁ para os prótons do solvente. Eles demonstraram que o T₁⁻¹ depende dos fatores γ_p (relação giromagnética do próton), μ_{ef} (momento magnético eficaz para íons paramagnéticos), n_{ion} (número de íons por unidade de volume), η (viscosidade), κ (constante de Boltzmann) e T (temperatura em graus Kelvin) de acordo com a equação 2.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{12\pi\gamma_p^2\mu_{ef}^2N_{ion}\eta}{5kT} \quad (\text{Equação 2})$$

Conger e Selwood, em 1952³⁷, estudaram a relaxação de prótons para soluções contendo concentração elevada de íons paramagnéticos. Estes autores observaram a relação entre os momentos magnéticos destes íons e os tempos de relaxamento longitudinal (T₁), concluindo que os íons com grandes momentos magnéticos, tais como Mn²⁺, causa uma redução mais forte sobre o T₁.

Em 1959, Nolle e Morgan³⁸ mostraram que o relaxamento de soluções contendo Cr³⁺, Mn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺ e Gd³⁺ são mais baixos em campos magnéticos mais altos, o que demonstra que a eficiência do momento magnético, o tempo de relaxação de elétrons e a troca entre as rotações do próton e do elétron têm forte dependência do campo.

A primeira aplicação da relaxação de íons paramagnéticos em química analítica foi realizada por Schluter & Weiss, em 1973³⁹. Estes autores aplicaram à correlação linear entre as taxas de relaxação longitudinal e transversal (T₁⁻¹ e T₂⁻¹) e

a concentração de íons paramagnéticos em solução para titulação de íons paramagnéticos e cátions diamagnéticos.

Recentemente, vários outros trabalhos demonstraram a potencialidade em ressonância magnética nuclear no domínio do tempo (RMN-DT) para estudar o monitoramento dos íons paramagnéticos em reações eletroquímicas, a determinação de produtos de solubilidade e a complexação destes íons em comparação com outros métodos espectroscópicos. Nunes et al. 2012¹³ utilizaram o tempo de relaxação transversal T_2 para estudar a eletrodeposição de Cu^{2+} em solução aquosa in situ. O limite de quantificação (LQ) obtido foi de $2,3 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ que foi inferior ao obtido através da espectrofotometria de UV-Visível ($1,1 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$). Gomes et al., em 2014¹⁶, acoplado RMN-DT com eletroquímica observou que o campo magnético favoreceu a eletrodeposição do Cu^{2+} devido a presença de uma força magneto hidrodinâmica (MHD). Esta força é causada por campos magnéticos e elétricos que atuam na solução. Em 2015 Cobra et al.¹⁵ determinaram a constante de produto de solubilidade (Kps) do Fe^{3+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} por RMN. Estes autores mostraram que a RMN-DT é uma técnica analítica simples e precisa para estimar estas constantes em comparação com métodos convencionais, tais como procedimentos de titulação. Também em 2015, Kock & Colnago¹¹ aplicaram T_1 e T_2 para estudar quelatos de íons em solução EDTA-paramagnético, em função do pH. Eles usaram uma sequência de pulsos de precessão livre de onda contínua (CP-CWFP) para medir ambos os tempos de relaxação, simultaneamente. Os autores mostraram que os perfis de relaxação são semelhantes aos obtidos com a espectrofotometria, sendo eficaz no estudo como quelato incolor $[\text{Mn-EDTA}]^{2-}$.

1.4 Ressonância Magnética Nuclear

A espectroscopia Ressonância Magnética Nuclear (RMN), como forma de espectroscopia que é, constitui um exemplo de interação da matéria com a radiação eletromagnética, onde se baseia na interação de ondas de radiofrequência (rf) com o núcleo atômico. Os núcleos possuem diversas propriedades físicas importantes, dentre elas, podemos destacar: massa, carga elétrica, momento magnético (μ) e *spin* nuclear (I). Sendo as duas últimas de fundamental importância para o estudo do fenômeno da RMN, uma que fornecem ao núcleo uma propriedade denominada

magnetismo, isto é, confere ao núcleo um comportamento semelhante a pequenos ímãs.⁴⁰

O spin nuclear determina se o núcleo de um átomo possui ou não propriedade magnética, definindo a quantidade de níveis de energia possíveis ($2I + 1$) para um dado núcleo e a ocorrência ou não de efeitos quadrupolares. Fenômeno de RMN é observado para núcleos atômicos que apresentam propriedades magnéticas, ou seja, para núcleos de possuem número quânticos de spin diferente de zero ($I \neq 0$). Núcleos que possuem $I=1/2$, a exemplo de hidrogênio (H^1) e carbono (C^{13}), apresentam distribuição esférica e uniforme de carga, facilitando a obtenção dos espectros e a interpretação dos resultados. Núcleos com spin maior que meio, possuem uma distribuição não uniforme de carga, gerando um momento de quadrupolo elétrico, tornando os espectros mais complexos e de difícil interpretação.⁹

O momento angular de uma partícula é quantizado, não podendo assim assumir quaisquer valores, mas apenas valores discretos. O momento angular de spin nuclear (L) é uma propriedade intrínseca do núcleo dependente do spin nuclear, descrito pela seguinte equação:

$$L = [I(I + 1)]^{1/2} \hbar \quad (\text{Equação 3})$$

onde \hbar é a constante de Planck, e assume portanto o valor de aproximadamente $1,05 \times 10^{-34}$ J.s.⁴⁰

Assim como L , a orientação desse vetor também é quantizada. Escolhido o eixo z , somente determinadas componentes \vec{L}_z são permitidas:

$$L_z = m_l \hbar \quad (\text{Equação 4})$$

Onde m_l assume valores iguais a $-l, -l+1, \dots, +1$. Para o átomo de 1H que possui $I = 1/2$, os números quânticos direcional m_l podem ser $-1/2$ e $+1/2$.

Além do momento angular, o spin também confere ao núcleo magnetismo, provocando assim o surgimento do momento magnético nuclear ($\vec{\mu}$), o qual está diretamente ligado ao momento angular e a constante magnetogírica do núcleo (γ), como pode ser visto abaixo:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{L} \quad (\text{Equação 5})$$

Na ausência de um campo magnético externo (B_0), os núcleos de uma dada amostra possuem orientação aleatória como mostrado na Figura 4, dessa forma os dois estados de spin α e β possuem a mesma energia, e assim são chamados degenerados. Contudo na presença de um campo magnético externo, devido à interação do B_0 e momento magnético de cada núcleo, esses núcleos se alinham em direção a campo magnético como na Figura 4, e assim os estados de spin adquirem valores distintos de energia, com um excesso de população no estado de menor energia.⁴¹

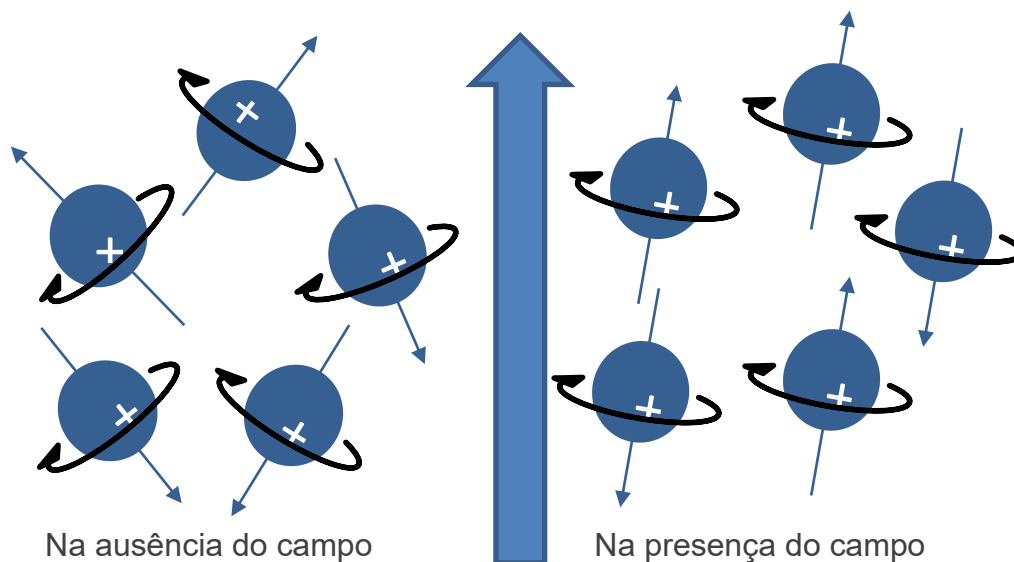


Figura 4. Efeito causado pela aplicação de B_0 nos momentos magnéticos nucleares

Na ausência do campo magnético B_0 não há distinção entre os estados α e β . Contudo, com a imposição de B_0 , há o surgimento de diferentes níveis de energia entre esses dois estados devido a interação entre o campo B_0 e o momento magnético nuclear (μ) de cada núcleo.

A separação entre os níveis energéticos pela aplicação do campo magnético é denominada separação nuclear de Zeeman. A Figura 5 mostra a essência da espectroscopia de ressonância magnética nuclear, pois a existência de diferentes estados energéticos permite observar as transições de spin pela absorção ou liberação de energia. No entanto, essas transições de spins serão observadas pela

RMN somente se houver um excesso populacional em um dos estados energéticos conforme previsto pela distribuição de Boltzmann:

$$P_{\alpha}/P_{\beta} = e^{\Delta E / kT} \quad (\text{Equação 6})$$

Onde P_{α} e P_{β} são as populações de spin nos estados α e β , respectivamente. K é a constante de Boltzmann dada por $1,38 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$ e T a temperatura em Kelvin (k).⁹

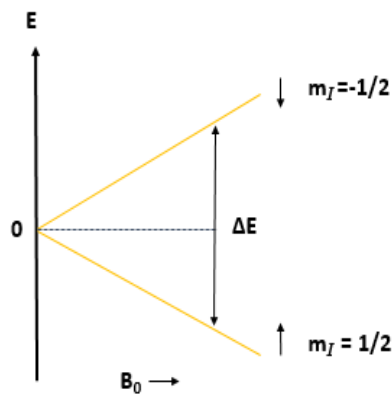


Figura 5. Separação dos níveis de energia entre os estados α e β com dependência da intensidade do campo magnético B_0 .

A interação entre o momento magnético nuclear ($\vec{\mu}$) e B_0 , confere ao movimento de rotação aos spins, em forma de cone, em torno do campo aplicado, onde tal movimento é conhecido como precessão, Figura 6a. A frequência com que esse movimento ocorre, é conhecida como frequência de Larmor, a qual é diretamente ligada a constante magnetogírica e B_0 , como pode ser visto na equação 7. O conjunto de spins em precessão em torno de B_0 gera uma magnetização resultante (M_0) no eixo Z, que é a soma vetorial de todos os momentos magnéticos nucleares conforme ilustrado anteriormente na Figura 5.^{42,43}

$$\omega_0 = \gamma B_0 \quad (\text{Equação 7})$$

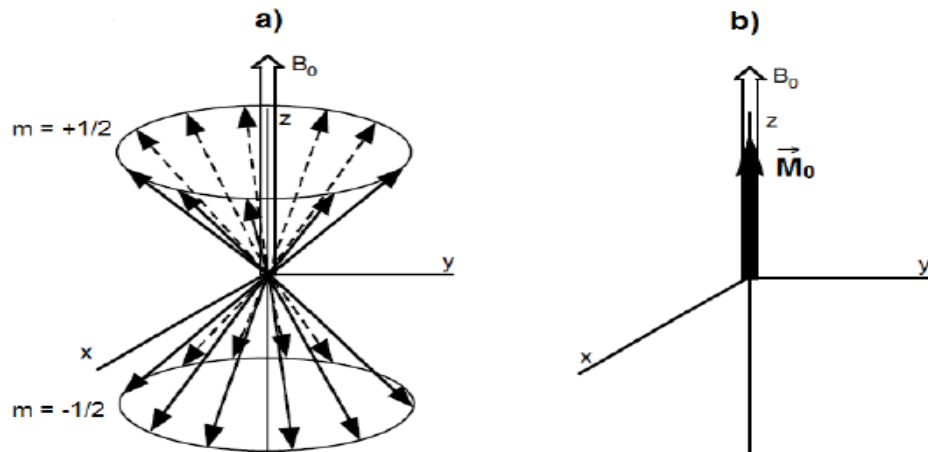


Figura 6. Representação do cone de precessão dos spins (a) diagrama para o vetor magnetização resultante (M_0) gerado após a aplicação do campo magnético externo (b)

1.4.1 Relaxação Transversal

A relaxação transversal, ou relaxação spin-spin, é um processo de caráter entrópico responsável pelo decaimento da magnetização no plano transversal a zero. O processo é caracterizado pela constante de tempo T_2 .

A sequência de pulsos CPMG (Carr-Purcell-Maiboom-Gill), Figura 7, é a sequência mais utilizada para se determinar T_2 . Ele se baseia na formação de eco de spins que visa reduzir a influência da não-homogeneidade de B_0 no valor de T_2 .

A técnica consiste na aplicação de um pulso de 90° que transfere a magnetização resultante para o plano transversal (xy). Em seguida, espera-se um tempo TAU (δ), no qual os spins nucleares começam a perder coerência de fase, e logo depois aplica-se no eixo x um pulso de 180° , que transfere a magnetização para o quadrante oposto. Então, espera-se um novo tempo TAU (δ) para que ocorra refocalização do sinal gerando assim um eco de spin. Novamente os spins perdem coerência de fase e a com a aplicação de um novo pulso de 180° , os spins nucleares refocalizam, sendo assim gerada uma série de ecos igualmente espaçados, um após cada pulso. O processo vetorial da sequência de CPMG é representado na figura 8.^{9,32}

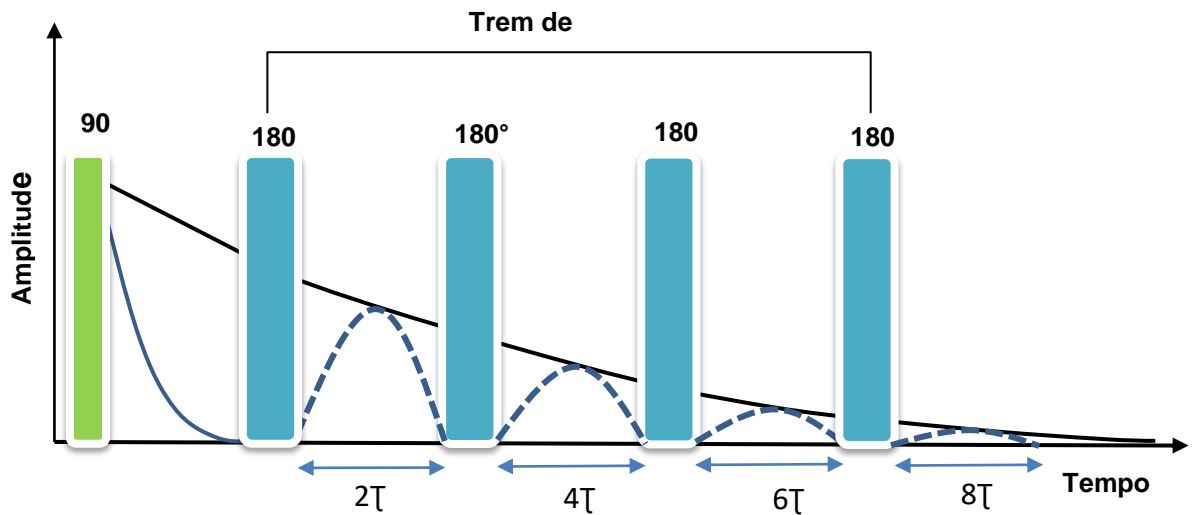


Figura 7. Sequência de pulsos da técnica de CPMG

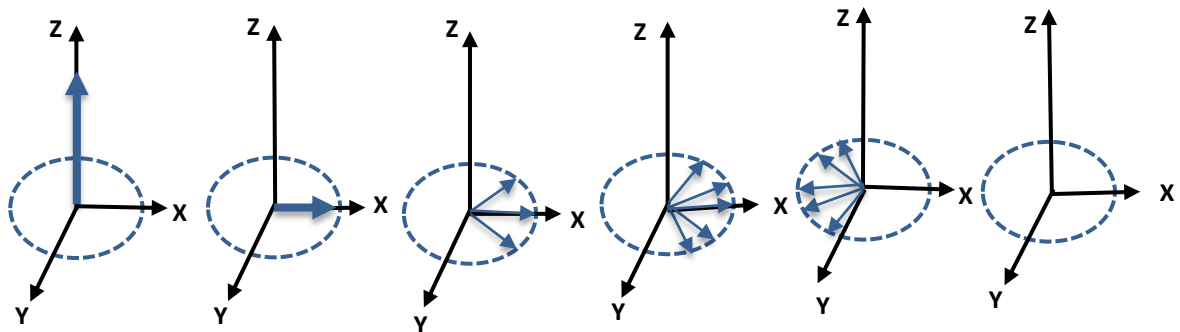


Figura 8. Diagrama de vetores ilustrando a sequência de pulso CPMG

A técnica de RMN é dividida em duas modalidades. A RMN de alta resolução ou alto campo, que utiliza instrumentos com ímãs supercondutores que é responsáveis pela geração de altos campos magnéticos, superiores a 1,4 T (60 MHz para o ^1H). Em contra partida, nos espectrômetros de baixa resolução ou baixo campo são utilizados eletromagnetos ou magnetos permanentes que geram campos magnéticos normalmente inferiores a 1T (42,6 MHz para o núcleo ^1H), ocasionando sinais de baixa intensidade e impossibilitando a distinção de espécies químicas.⁴⁴

1.5 A técnica ICP OES

A técnica de espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), inicialmente descrita por Greenfield, tem sido extensivamente utilizada na determinação de elementos nas mais diversas matrizes. Entre 1975 e

1987, estima-se que o número de espectrômetros com plasma vendidos no mundo tenha superado seis mil unidades, com uma taxa de crescimento anual de 8%.⁴⁵

A técnica de ICP OES pode ser utilizada para determinação de baixas concentrações de metais, por possuir boa sensibilidade, fazer medições precisas e exatas, proporcionando baixos limites de detecção (LD). Essas características são essenciais para a obtenção de resultados satisfatória em determinação analítica. A capacidade multielementar da técnica é uma das mais importantes características, podendo ser utilizada para determinação de, aproximadamente, 70 elementos.⁴⁶

Esta técnica é baseada na medida da intensidade da radiação emitida, quando um átomo ou íon excitado pelo plasma volta a seu estado fundamental. Cada elemento emite luz em comprimentos de ondas característicos e estas linhas de emissão podem ser usadas para análise quantitativa depois de uma calibração.⁴⁷

Os principais compartimentos do ICP OES são: gerador de radiofrequência (RF), sistema de introdução de amostras, sistema óptico e sistema de detecção, como mostrado na Figura 9.

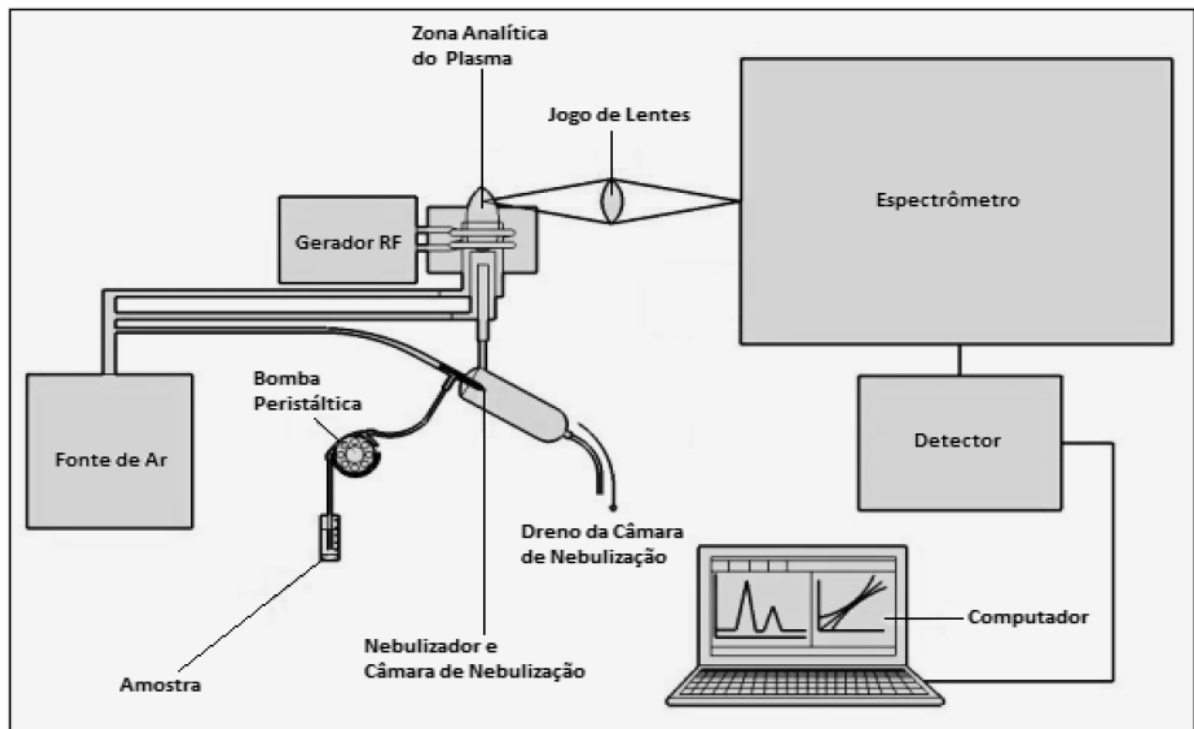


Figura 9. Esquema da instrumentação de um espectrômetro de emissão óptica⁴⁸

O plasma é um gás parcialmente ionizado, produzido a partir de uma descarga em uma corrente de gás inerte (argônio), mediante aquecimento por indução em uma tocha de quartzo localizada dentro de uma bobina de indução ligada a um gerador de radiofrequência, operando com frequência e potência apropriada.⁴⁴

Na figura 10, é mostrado um esquema de uma tocha utilizada em ICP OES, que consiste em três tubos concêntricos de quartzo com entradas independentes por onde flui o gás empregado para geração do plasma e outras finalidades. Na parte externa da tocha, o argônio é introduzido tangencialmente às paredes do tubo que variam de 8 a 20 L.min⁻¹ com o objetivo de resfriar as paredes internas do tubo central e centralizar o plasma radialmente. Na seção intermediária é introduzido o gás auxiliar, com vazões entre 0,1 e 1,5 L.min⁻¹, que tem a função de evitar o processo de fusão da tocha. Na parte central da tocha o aerossol da amostra é transportado por arraste com o gás de nebulização, a uma vazão de aproximadamente 1,0 L.min⁻¹. Em torno da tocha encontra-se a bobina de indução. A temperatura do plasma pode chegar a 10000K, garantindo que a maioria dos elementos presentes seja atomizada e/ou ionizada completamente.⁴⁶

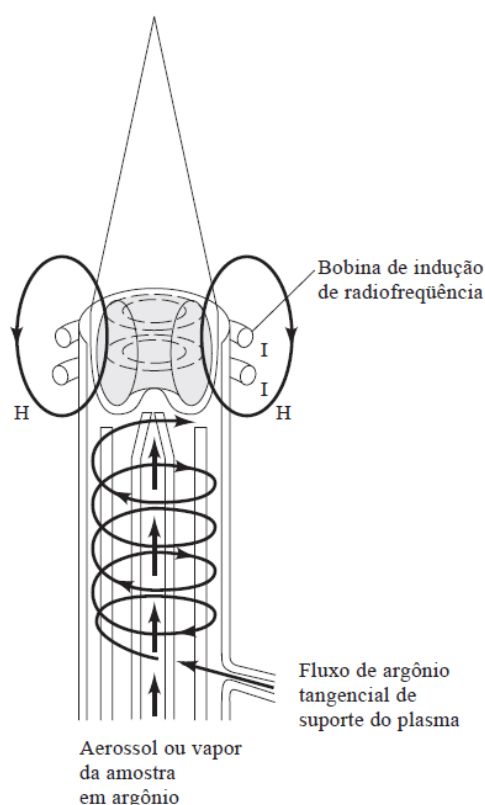


Figura 10. Esquema de uma tocha utilizada no ICP OES⁴⁷

A etapa de introdução da amostra é uma das mais importantes na análise por ICP OES, pois determina a exatidão, a precisão e o limite de detecção (LD) das medidas, tendo em vista que deve ser transferida uma porção reprodutível e representativa da amostra para o plasma. O sistema mais comum de introdução de amostras líquidas no plasma é formado por uma bomba peristáltica, o nebulizador e a câmara de nebulização. O nebulizador converte a amostra líquida em pequenos aerossóis e separam as gotas transportando apenas as mais finas até o plasma, as gotículas com tamanho médio maior do que 10 a 20 μm são descartadas através do dreno. Geralmente somente uma pequena fração (da ordem de 2 a 5%) da amostra atinge o plasma.^{46,47}

As amostras são transportadas de forma contínua até o plasma por meio do gás de nebulização, através de um tubo central da tocha, aonde as amostras são dissolvidas no plasma à alta temperatura, removendo o solvente, resultando em partículas de sais microscópicas. A vaporização das partículas sólidas após a dissolvidação é a próxima etapa envolvida no processo de emissão. A dissociação dos compostos em átomos livres dá-se em uma região do plasma onde o elemento M, no estado fundamental, está apto para sofrer excitação ou ionização. Estes processos não são facilmente compreendidos, mas acredita-se que a maioria das excitações e ionizações no ICP resulta de colisões de átomos do analito com elétrons energéticos. No estágio final há a emissão de radiação, a qual é detectada pelo detector do instrumento.⁴⁹ A representação dos processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma podem ser vista na figura 11.

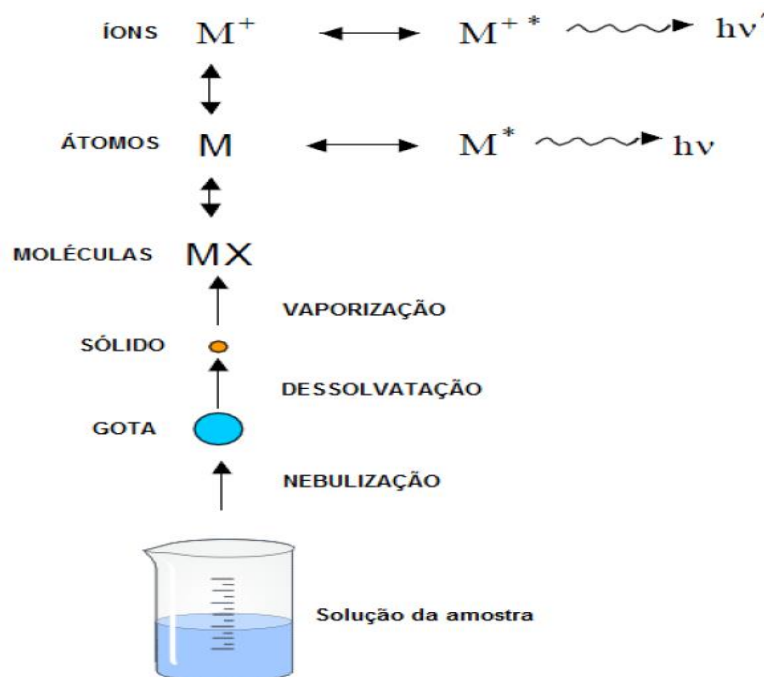


Figura 11. Representação dos processos que ocorrem com a solução da amostra no plasma⁴⁸

Em ICP OES podem acontecer as interferências espectrais e não espectrais. As interferências espectrais são uma das principais causas de erros nas medições por ICP OES, e estão diretamente relacionadas com o poder de resolução do monocromador do espectrômetro, tornando menores quanto melhor for à resolução do equipamento. Já as interferências não espectrais são aquelas que afetam o sinal da amostra diferentemente dos padrões de calibração, sendo originadas por meio de mudanças nas propriedades físicas da solução da amostra (viscosidade, densidade e tensão superficial). Alterando a forma de transferência da amostra para o plasma, a temperatura, ou o número de elétrons no plasma, aumentando ou diminuindo o sinal do analito por supressão, alterações das condições de nebulização e de excitação.⁴⁹

A técnica de ICP OES tem sido aplicada na determinação de vários elementos traços em diversas matrizes incluído o Co, Cu, Cr, Fe e Mn em alimentos, como tomates⁵⁰, chá verde e preto⁵¹, café⁵², iogurte⁵³ e ração de cachorros e gatos⁵⁴, aonde o procedimento de preparo destas amostras foi utilizado a digestão ácida assistida por micro-ondas.

Esta técnica também tem sido utilizada para quantificação de elementos traços em outros tipos de amostras como em matrizes forense, como por exemplo, em cocaína⁵⁵, no qual o preparo da amostra foi por diluição direta com ácido, e

balística⁵⁶. Trabalhos também retratam a determinação dos elementos em cerâmica⁵⁷ e em azulejos⁵⁸ utilizando como preparo de amostra a digestão assistida por micro-ondas.

Diversos trabalhos tem relatado a determinação de elementos traços por ICP OES por método da diluição direta utilizado o HNO₃ diluído, sem qualquer tratamento preliminar como em amostras de vinho⁵⁹ e em amostras de refrigerantes⁶⁰.

Em geral, as análises de ICP OES requerem preparação prévia das amostras, modificando quimicamente ou degradando, aumentando assim o tempo das análises. Além disso, o plasma é um gás parcialmente ionizado, produzido a partir de uma descarga em uma corrente de gás inerte mediante aquecimento por indução e devido ao uso de grande quantidade de gases para a formação deste plasma ocorre um aumento no custo da análise, outro aspecto importante para um bom desempenho analítico do plasma é procedimento de introdução das amostras, que geralmente é feita de forma contínua, aumentando o consumo das mesmas limitando seu uso na quantidade da amostra⁴⁶. Já a técnica de RMN de baixo campo (RMN-BC) passou por um processo de ascensão e, atualmente, vem sendo largamente utilizada na área industrial e em pesquisas acadêmicas, pois as análises são rápidas, não-invasivas, não-destrutivas, dispensam a preparação da amostra e utilização de solvente, possuem baixo custo e permitem a análise *"in situ"*.⁶¹

2. OBJETIVOS

2.1. Objetivos gerais

Caracterizar relaxometricamente as águas de produção da indústria de petróleo por RMN de baixo campo e estimar o teor de íons paramagnéticos Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} RMN em solução aquosa.

2.2. Objetivos específicos

- Estudar o efeito de íons paramagnéticos Mn^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} e Ni^{2+} sobre o tempo de relaxação transversal, T_2 em meio aquoso.
- Estimar a concentração dos íons paramagnéticos utilizando RMN-BC após correlação com resultados obtida por ICP OES.
- Investigar a influência dos íons paramagnéticos na água de produção da indústria de petróleo utilizando RMN-BC e ICP OES.
- Utilizar RMN-BC para estimar a salinidade, pH e condutividade de águas de produção da indústria de petróleo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Materiais e Reagentes

O HNO₃ P.A. (Vetec) utilizado na diluição das amostras, foi destilado para purificação em um Subboiling Destillacid BSB-939-IR da Berghof. Para a preparação das soluções foi utilizada água ultrapura tipo 1+ apresentando resistividade de 18 MΩ.cm a 25°C (PURELAB Ultra Mk 2, ELGA, UK). As soluções para análise foram preparadas por diluições apropriadas de soluções de padrões monoelementares de manganês (Mn), cromo (Cr), ferro (Fe), cobre (Cu) e níquel (Ni) da SpecSol® de 1000 mg L⁻¹ em HNO₃ 0,2% v v⁻¹ e sal de CoCl₂.6H₂O (Vetec) em HNO₃ 0,2% v v⁻¹.

Para as análises por ICP OES, a solução do elemento usado como padrão interno escândio (Sc) foi preparada pela diluição adequada com HNO₃ 0,2% v v⁻¹ de solução padrão monoelementar de 1000 mg L⁻¹. Além disso, foi usado Argônio (99,9992%, Air Products, São Paulo, Brasil) como gás de plasma, gás de nebulização e gás auxiliar. Nitrogênio (99,99%, Air Products, São Paulo, Brasil) foi usado como gás de corte (*shear gas*) e Nitrogênio (99,9992%, Air Products, São Paulo, Brasil) como gás de purga.

3.2. Amostras

Foram preparadas soluções aquosas dos seis íons paramagnéticos com concentrações variando na faixa de 0,5 a 10 mg L⁻¹. Em seguida, cada solução foi analisada de forma independente por RMN no domínio do tempo e por ICP OES.

As amostras de água de produção da indústria de petróleo empregadas neste trabalho foram fornecidas pelo Laboratório de Pesquisa e Desenvolvimento de Metodologia para Análise de Petróleo (LabPetro) da Universidade Federal do Espírito Santo onde foram adequadamente identificadas, preservadas e armazenadas.

3.3. Instrumentação

Para as medidas de T₂ foi utilizado o equipamento MARAN Ultra-2 da *Oxford Instruments Molecular Biotoools Ltd.*, composto por um magneto de 52 mT equivalente à frequência de 2,2 MHz para o núcleo ¹H. A sonda do equipamento

possui 51 mm de diâmetro, onde é o porta amostra de vidro com 50 mm de diâmetro e 180 mm de altura foi inserido.

Para as determinações por ICP OES utilizou-se o Espectrômetro de Emissão óptica com Plasma Indutivamente Acoplado, modelo Optima 7000 DV (PerkinElmer) com sistema automático Dual View (axial/radial), equipado com sistema ótico Echelle e gerador de RF de estado sólido (40 MHz).

O pré-tratamento das amostras de água de produção para análise por ICP OES foi realizado através de mineralização ácida utilizando um sistema de digestão por micro-ondas com vaso fechado Multiwave 3000 e rotor 16MF100/HF100 (Anton Paar, Austria).

Foi determinada a condutividade elétrica com o equipamento mCA 150,1 fabricado pela MS TecnoPON. E para a determinação do pH foi utilizado o peagâmetro 827 pH lab do fabricante Metrohm.

3.4. Procedimento Experimental

3.4.1. Caracterizações das amostras de água de produção

Foi analisada a salinidade, condutividade e pH para todas as águas de produção. As análises das propriedades físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Caracterização do Núcleo de Competências em Químicas do Petróleo, da UFES.

Para a determinação do ânion cloreto em águas, utilizou-se o método volumétrico de Mohr. Pipetou-se uma alíquota de 500 µL das águas de produção da indústria de petróleo adicionou-se a cada alíquota 100 mL de água destilada e 4 gotas do indicador cromato de potássio (K_2CrO_4). Titulou-se a solução com nitrato de prata ($AgNO_3$) 0,1 mol.L⁻¹ padronizado até a viragem da coloração para vermelho tijolo. A concentração de cloreto foi convertida em salinidade, expressa mg/L de NaCl.

Para determinação da condutividade e pH foi utilizado 50 mL das água de produção da indústria de petróleo.

3.4.2. Análise no RMN-BC

Para análise por RMN, usou-se volume de amostra igual a 25 mL de cada solução analítica que foi transferida para o porta amostra de vidro e deixada durante cerca de 5 min dentro da sonda até atingir a temperatura de (27 ± 1) °C. Realizou-se experimentos aplicando a técnica de pulsos de CPMG (Carr-Purcell-Meiboom-Gill) para obtenção das curvas de decaimento da amplitude do sinal com o tempo. Para a aquisição dos dados de RMN foram utilizados os seguintes parâmetros de aquisição: tempo de duração dos pulsos de 90° e 180° igual a 8,3 e 16,6 μ s, respectivamente, número de ecos igual a 32738, tempo de espera entre os pulsos de 200 μ s, tempo de reciclo 12 s e um total de 8 transientes. Depois da aquisição dos experimentos, os dados brutos de CPMG foram exportados e processados usando o software WinFit® para obter os valores das constantes das curvas, ou seja, o tempo de relaxação transversal (T_2) para cada solução de íons paramagnéticos. O programa Origin® 8 foi utilizado para construir as curvas que são mostradas nesse trabalho. Os resultados de T_2 se referem a média de triplicatas.

3.4.3. Análise por ICP OES

Para as determinações por ICP OES, as linhas de emissão utilizadas para quantificar os elementos de interesse foram: Co I (228,616nm), Cu I (327,393nm), Mn II (257,610 nm), Cr II (267,716 nm), Fe II (259,939 nm) e Ni I (232,003 nm), onde os símbolos I e II indicam linha atômica e iônica respectivamente.

Para as determinações dos íons paramagnéticos em água foram realizadas na visão radial e os parâmetros instrumentais utilizados estão apresentados na tabela 5.

Para as determinações das águas de produção da indústria de petróleo foi feito um pré-tratamento que consistiu em decompor 15 g da amostra com 2 mL de HNO_3 concentrado em um sistema de micro-ondas com vaso fechado.³¹ O programa de aquecimento foi realizado em dois estágios de potência de acordo com os parâmetros apresentados na tabela 6. Após a decomposição, a amostra foi transferida quantitativamente para tubo de polipropileno de 50 mL, no qual foi adicionado 0,250 mL do padrão interno escândio 100 mg L^{-1} , e aferida para 50,0 mL com HNO_3 0,2% v v⁻¹. Os experimentos foram realizados na visão radial e os

parâmetros instrumentais utilizados adequados para amostras com alta salinidade estão apresentados na tabela 7.

Tabela 5: Condições de operação do espectrômetro de ICP OES para íons paramagnéticos

Potência do plasma	1300 W
Vazão do gás do plasma	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,2 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	0,8 mL min ⁻¹
Purga do nitrogênio	2,5 mL min ⁻¹
Nebulizador	Munhard
Câmara de nebulização	Ciclônica
Taxa de aspiração da amostra	1,2 mL min ⁻¹

Tabela 6. Condições de operação do forno de micro-onda

Etapas	Potência (W)	Tempo (min)
1	545	10
2	344	10
3	Resfriamento	

Tabela 7. Condições de operação do espectrômetro de ICP OES para água de produção

Potência do plasma	1400 W
Vazão do gás do plasma	15 L min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,5 L min ⁻¹
Vazão do gás de nebulização	1,0 mL min ⁻¹
Purga do nitrogênio	2,5 mL min ⁻¹
Nebulizador	Mira Mist
Câmara de nebulização	Ciclônica
Taxa de aspiração da amostra	1,2 mL min ⁻¹

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Íons Paramagnéticos

Nessa seção serão apresentados os resultados sobre a estimativa de concentração de íons paramagnéticos em solução aquosa. As amostras com os íons paramagnéticos Cu^{2+} , Co^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} foram estudadas separadamente por ressonância magnética nuclear no domínio no tempo (RMN-DT) para determinar o tempo de relaxação transversal (T_2). As curvas de decaimento exponencial da intensidade normalizada com o tempo para as soluções aquosas dos IPM mencionados foram obtidas por meio da sequência CPMG. A Figura 12 mostra as curvas para todos os íons estudados.

Observa-se na Figura 12 um decaimento exponencial das curvas de onde o ajuste monoexponencial pelo programa WinFit® permitiu a obtenção de T_2 . Além disso, verifica-se que o decaimento torna-se mais acentuado com o aumento da concentração. Isso se deve ao fato de que quanto maior a concentração dos íons, maior será o efeito sobre o tempo de relaxação dos hidrogênios nos solventes.

É possível também observar a partir da análise da Figura 12 (a) que as ambas as amostras de água destilada (curva preta) e a “solução branco” que se refere a solução de HNO_3 0,2% v.v⁻¹ (curva vermelha) tem tempos de relaxação em torno de 2,77 s. No entanto, os prótons relaxam diferentemente para soluções contendo IPM na faixa de concentração entre 0,5 e 10 mg.L⁻¹. Assim, esta redução dos tempos de relaxação transversal dos íons paramagnéticos é devido ao movimento browniano, aonde os íons paramagnéticos causam uma grande flutuação no campo magnético local, devido aos seus elétrons desemparelhado, fazendo com que os núcleos excitados das moléculas do solvente e/ou do soluto, retornem rapidamente ao estado fundamental. A taxa com que T_2 se reduz depende basicamente das diferentes contribuições do momento magnético de cada íon na seguinte ordem: $\mu_{\text{Ni}^{2+}}(1,4) < \mu_{\text{Cu}^{2+}}(2,0) < \mu_{\text{Cr}^{3+}}(4,8) < \mu_{\text{Co}^{2+}}(5,0) < \mu_{\text{Fe}^{3+}}(5,6) < \mu_{\text{Mn}^{2+}}(6,1)$.²⁹ Portanto, o momento de cada IPM (íons paramagnéticos) justifica as variações de T_2 discutidas anteriormente.

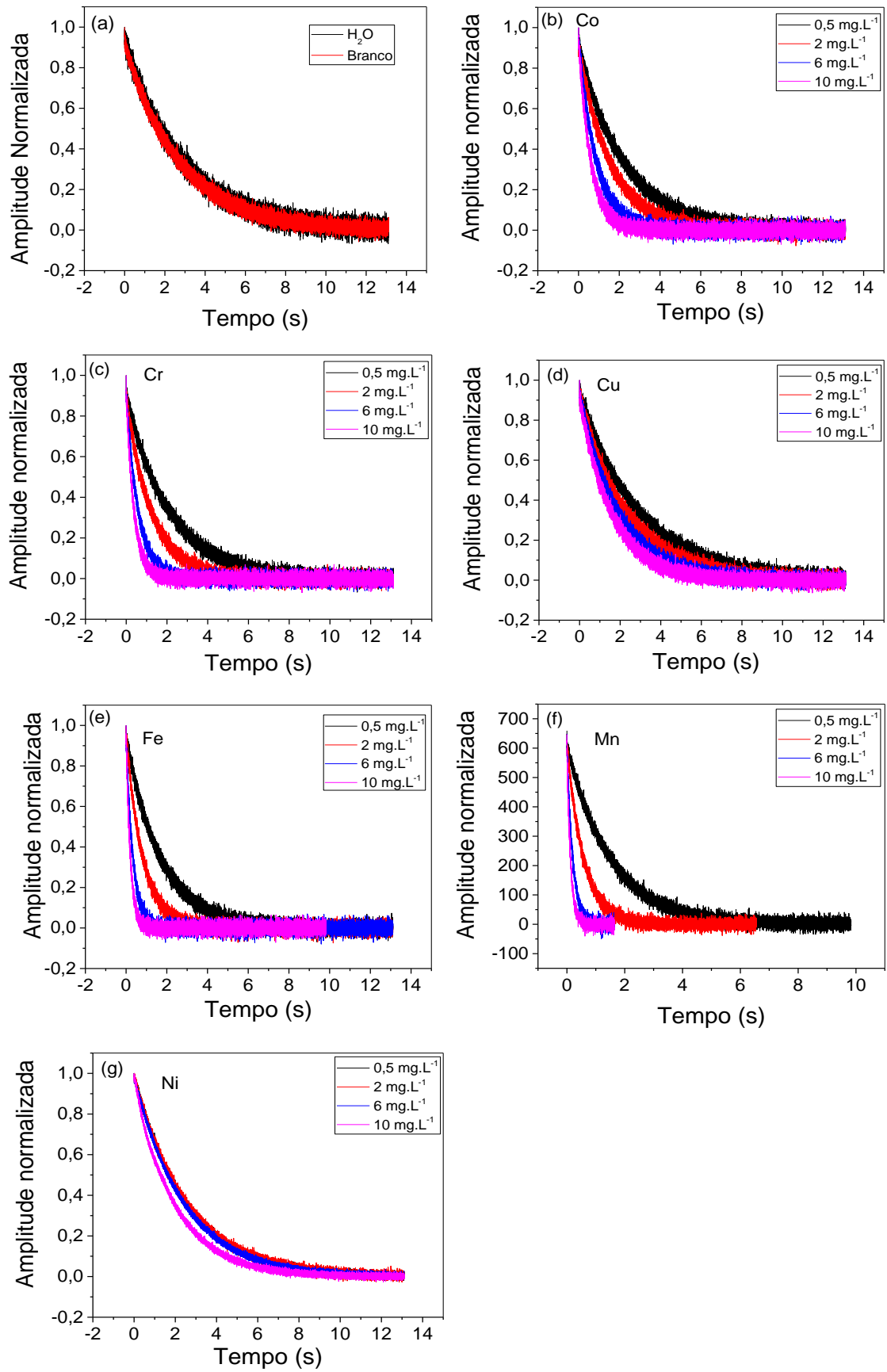


Figura 12: Curvas de decaimento da amplitude normalizada com o tempo para experimentos de CPMG: H₂O e solução “branco” (HNO₃) (a), Co²⁺ (b), Cr³⁺ (c), Cu²⁺ (d), Fe³⁺ (e), Mn²⁺ (f) e Ni²⁺ (g) para a faixa de concentração entre 0,5 e 10 mg.L⁻¹ em HNO₃ 0,2% v/v.

É importante mencionar que apenas uma constante de tempo de cada curva de decaimento foi obtida, o que significa a existência de um único processo relaxométrico. Esse resultado é apresentado na Figura 13 através das curvas de distribuição de tempo de relaxação para IPM, onde o pico relaxométrico se refere a uma população de spins para o núcleo ¹H.

A partir do estudo relaxométrico das seis espécies paramagnéticas estudadas foram determinado os intervalos de redução de valor de T₂ para a faixa de concentração de IPM entre de 0,5 e 10 mg.L⁻¹. A Tabela 8 traz a variação do tempo de relaxação transversal dos IPM nas concentrações de 0,5 a 10 mg.L⁻¹, o que leva a conclusão de que quanto maior a concentração do IPM menor são os valores de T₂. Assim, os valores de T₂ permitiram detectar de maneira rápida (aproximadamente 1 minuto) e não-destrutiva a variação da concentração do IPM em meio aquoso.

Tabela 8: Variação do tempo de relaxação transversal (T₂) dos IPM Co²⁺, Cr³⁺, Cu²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺ e Ni²⁺ na faixa de concentração de 0,5 a 10 mg.L⁻¹

Elementos	Intervalo para valores de T ₂ (s)
Co ²⁺	2,20 a 0,61
Cr ³⁺	2,12 a 0,40
Cu ²⁺	2,77 a 1,55
Fe ³⁺	1,67 a 0,21
Mn ²⁺	1,49 a 0,12
Ni ²⁺	2,77 a 2,03

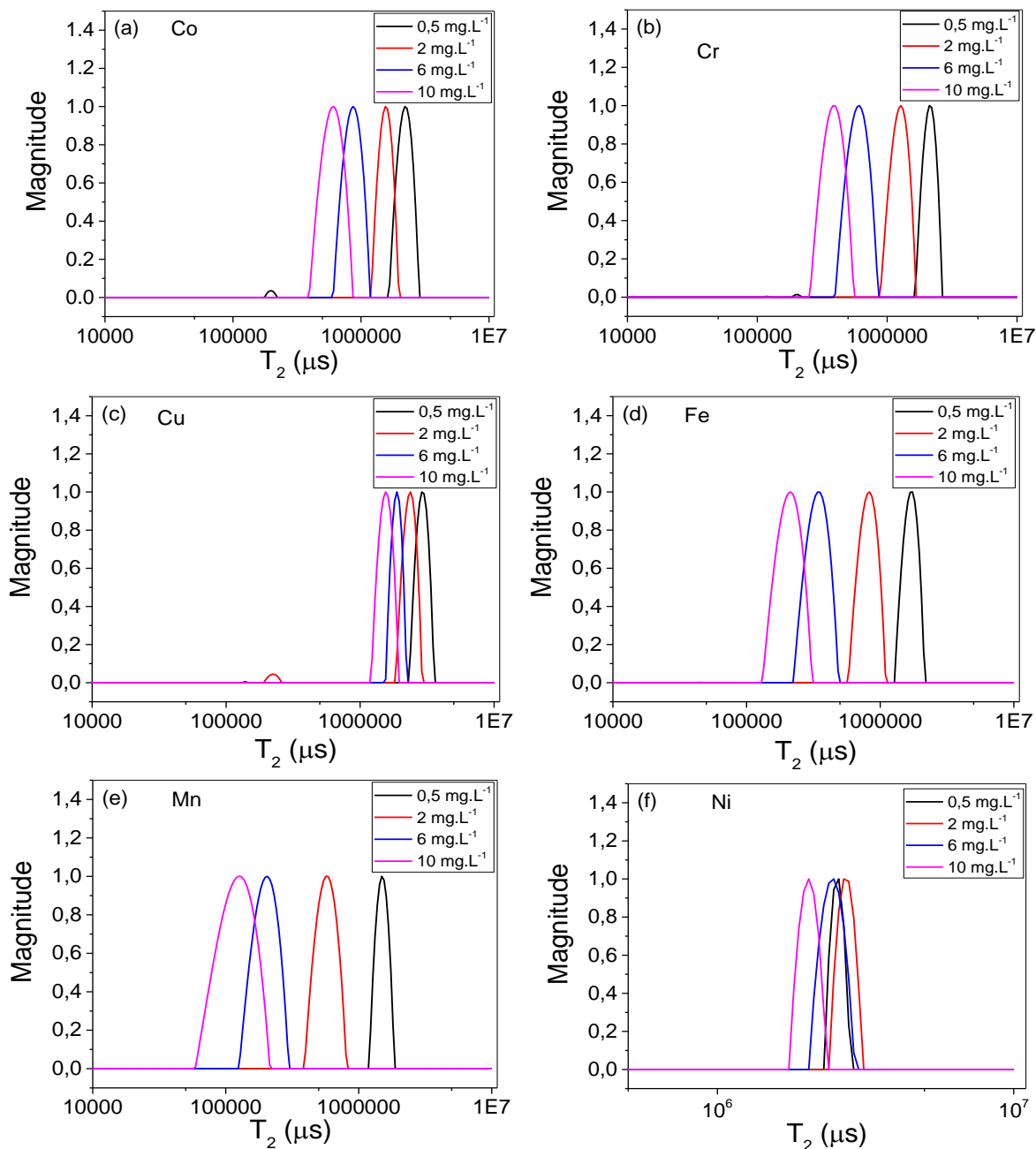


Figura 13. Curvas de distribuição de tempo de relaxação transversal (T_2) para Co^{2+} (a), Cr^{3+} (b), Cu^{2+} (c), Fe^{3+} (d), Mn^{2+} (e) e Ni^{2+} (f)

Os resultados mostrados na Figura 14 apresenta o efeito da concentração de IPM sobre T_2 e a sua relação com a intensidade emissão obtida por ICP OES. Observou-se uma brusca redução exponencial de T_2 com o aumento da concentração de IPM para todos os sistemas investigados na faixa entre 0 e 10 mg.L^{-1} , uma região de elevada sensibilidade para a técnica de RMN. Na Figura 14 são apresentados apenas os resultados para IPM. É importante destacar que o íon Mn^{2+} possui maior efeito paramagnético entre aqueles estudados, assim propicia a

mais expressiva redução de T_2 de 1,49 a 0,12s. Nesses resultados observa-se que o efeito paramagnético sobre o tempo de relaxação da água é mais pronunciado quanto maior for a concentração.

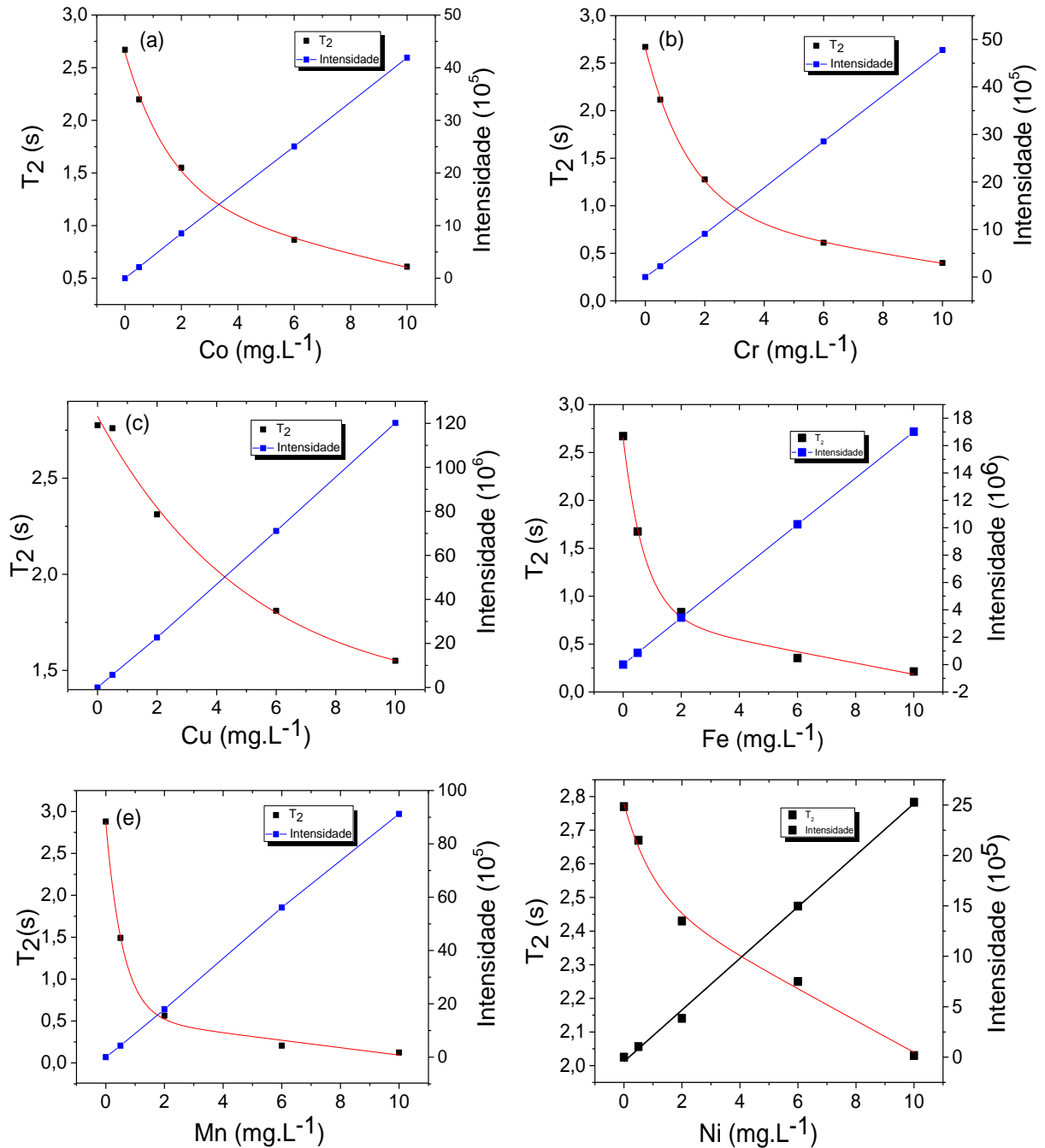


Figura 14. Variação do tempo de relaxação transversal (T_2) e intensidade de emissão contra a concentração dos íons paramagnéticos (IPM) Co^{2+} (a), Cr^{3+} (b), Cu^{2+} (c), Fe^{3+} (d), Mn^{2+} (e) e Ni^{2+} (f)

Na Figura 14 apresenta as curvas de calibração (curva azul) para os íons estudados por ICP OES, que mostra excelente linearidade e proporcionalidade entre a intensidade de emissão e a concentração. Na tabela 9, estão apresentadas as equações das curvas analíticas construídas para os íons estudados por ICP OES com seus respectivos coeficientes de determinação R^2 .

Tabela 9. Parâmetros das curvas analíticas para Co, Cr, Cu, Fe, Mn e Ni por ICP OES

Elemento	Equação da reta	R^2
Co	$Y = 41,82X + 0,42$	0,99
Cr	$Y = 4,79X - 0,19$	0,99
Cu	$Y = 12,02X - 0,57$	0,99
Fe	$Y = 1,70X + 0,01$	0,99
Mn	$Y = 9,18X - 0,05$	0,99
Ni	$Y = 2,55X - 0,44$	0,99

Conforme discutido anteriormente e apresentado na Figura 14 (curva vermelha), T_2 apresentou uma correlação exponencial com a concentração. Conforme eq. 2, a taxa de relaxação longitudinal ($\frac{1}{T_1}$) tem uma dependência linear com a concentração de IPM e viscosidade.

$$\frac{1}{T_1} = \frac{12\pi\gamma_p^2\mu_{ef}^2N_{ion}\eta}{5kT} \quad (2)$$

Segundo Bloemberger e colaboradores a razão entre T_1 e T_2 para íons paramagnéticos em solução aquosa é igual a 1, ou seja, o valor de T_1 e T_2 são teoricamente iguais, para estes íons estudados. Sabendo que γ_p (relação giromagnética do próton), μ_{ef} (momento magnético eficaz para íons paramagnéticos), η (viscosidade) e k (constante de Boltzmann) para uma solução aquosa de um íon paramagnético são constantes a uma temperatura constante, tem-se uma relação linear crescente com a taxa de relaxação transversal e a concentração. Assim, pode-se estabelecer que a taxa de relaxação longitudinal igual a taxa de relaxação transversal ($\frac{1}{T_2}$). Na Figura 15 apresenta a variação da taxa de

relaxação transversal contra a concentração, aonde pode observar uma relação linear, como discutido anteriormente. Pode-se observar também que o coeficiente angular das retas da Figura 15, tem relação com as diferentes contribuições dos momentos magnéticos dos IPM, isto é para o íon que possui a maior contribuição que é Mn^{2+} , também possui o coeficiente, já para o íon que menor contribui no momento magnético, Ni^{2+} , possui o menor coeficiente.

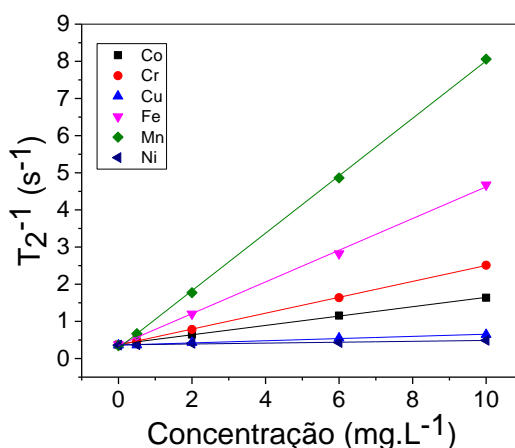


Figura 15: Variação da taxa de relaxação transversal (T_2^{-1}) contra a concentração dos seis íons paramagnéticos: Co^{2+} , Cr^{3+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} .

As faixas de variação da taxa de relaxação transversal ($\frac{1}{T_2}$) entre a concentração 0,5 a 10 mg.L^{-1} estão apresentadas na Tabela 10. A faixa de valores na Tabela 10 é explicada pela notável diferença no valor do momento magnético como já discutido anteriormente, por isso cada íon produz curvas com valores diferentes de coeficiente angular.

Tabela 10: Intervalos dos valores de T_2^{-1} para Co^{2+} Cr^{3+} Cu^{2+} Fe^{3+} Mn^{2+}

Elementos	Intervalo dos valores de T_2^{-1} (s ⁻¹)
Co^{2+}	0,45 a 1,63
Cr^{3+}	0,47 a 2,51
Cu^{2+}	0,36 a 0,64
Fe^{3+}	0,59 a 4,67
Mn^{2+}	0,67 a 8,05
Ni^{2+}	0,36 a 0,49

Relacionando a taxa de relaxação transversal com a intensidade de emissão obtida por ICP OES para cada IPM (Figura 16), verificou-se que a taxa de relaxação apresentou uma boa correlação linear com a intensidade de emissão. Esse resultado é muito importante porque possibilita a aplicação de RMN de baixo campo no domínio do tempo para estimar a concentração de IPM em meio aquoso.

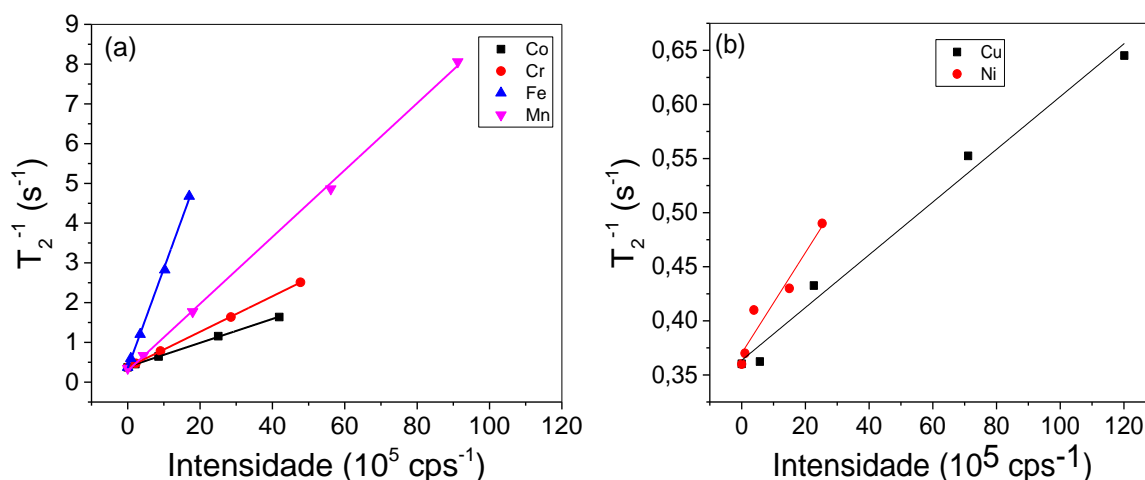


Figura 16: Curvas para taxa de relaxação transversal (T_2^{-1}) contra intensidade de emissão ótica: (a) Co^{2+} , Cr^{2+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} e (b) Co^{2+} .

A partir da regressão linear das curvas de taxa de relaxação transversal ($\frac{1}{T_2}$) contra a intensidade de emissão da Figura 16, obteve-se os coeficientes angular, linear e de determinação como pode ser verificado na (Tabela 11), Pode-se observar que para a maioria dos íons paramagnéticos o valor R^2 foi superior a 0,95, indicando alta correlação e linearidade.

Para realização das análises dos parâmetros analíticos de mérito, limite de detecção (LD), que é a menor concentração do analito que pode ser detectada por um método, e limite de quantificação (LQ) que é a menor concentração do analito que pode ser quantificado, pela técnica de RMN, realizou-se 10 medidas das soluções de $0,5 \text{ mg.L}^{-1}$ dos íons paramagnéticos. Já para a técnica de ICP OES foram realizadas 10 medidas da solução brancas para cada elemento com o objetivo de calcular o limite de detecção, aonde o SD é o desvio padrão das medidas e o a é o coeficiente angular (eq. 8) e quantificação (eq. 9).

$$LD = \frac{3*SD}{a} \quad (\text{Equação 8})$$

$$LQ = \frac{10*SD}{a} \quad (\text{Equação 9})$$

Pode-se observar na Tabela 11 que os valores destes parâmetros analíticos para a técnica de ICP OES apresentam valores menores quando comparados com o RMN no domínio do tempo. Apesar disso, a técnica de RMN se mostrou sensível na faixa de concentração estudada dos íons (0,5 a 10 mg.L⁻¹), dando uma boa correlação com o resultado do ICP OES, como mostrado anteriormente, se mostrando adequada para estimar a concentração dos IPM em solução aquosa.

Tabela 11: Parâmetros analíticos LD e LQ, coeficientes da equação da reta e fator de determinação linear da curva entre a taxa de relaxação e a intensidade de emissão.

	LD (mg.L ⁻¹)		LQ (mg.L ⁻¹)		a*	b**	R ²
	RMN	ICP OES	RMN	ICP OES			
Co	0,32	0,000024	1,08	0,000078	3,01x10 ⁻⁸	0,39	0,99
Cr	0,13	0,00035	0,43	0,0012	4,47 x10 ⁻⁷	0,37	0,99
Cu	1,14	0,00020	3,79	0,00067	2,44 x10 ⁻⁸	0,36	0,98
Fe	0,10	0,00044	0,34	0,0014	2,51 x10 ⁻⁶	0,35	0,99
Mn	0,11	0,00032	0,37	0,0011	8,41 x10 ⁻⁷	0,29	0,99
Ni	0,98	0,00056	2,56	0,0014	4,65 x10 ⁻⁸	0,37	0,95

*coeficiente angular; **coeficiente linear

A fim de verificar os dados discutidos anteriormente, utilizando os mesmos íons paramagnéticos na faixa entre 0,5 a 10 mg.L⁻¹, foram feitas análises destas amostras pela técnica de ICP OES e RMN de baixo campo. A intensidade estimada foi calculada a partir do T₂⁻¹ utilizando os dados da Tabela 11. Apresenta-se a seguir as equações para cobalto (equação 10), Cromo (equação 11), cobre (equação 12), ferro (equação 13), manganês (equação 14) e níquel (equação 15).

$$I = \frac{(T_2^{-1} - 0,39)}{3,01 \times 10^{-8}} \quad (\text{Equação 10})$$

$$I = \frac{(T_2^{-1} - 0,37)}{4,47 \times 10^{-7}} \quad (\text{Equação 11})$$

$$I = \frac{(T_2^{-1} - 0,36)}{2,44 \times 10^{-8}} \quad (\text{Equação 12})$$

$$I = \frac{(T_2^{-1} - 0,35)}{2,51 \times 10^{-6}} \quad (\text{Equação 13})$$

$$I = \frac{(T_2^{-1} - 0,29)}{8,41 \times 10^{-7}} \quad (\text{Equação 14})$$

$$I = \frac{(T_2^{-1} - 0,37)}{4,65 \times 10^{-8}} \quad (\text{Equação 15})$$

É possível observar a partir dos gráficos da intensidade dada pela técnica de ICP OES contra intensidade estimada por RMN (Figura 17) uma boa correlação linear ($R^2 > 0,97$), comprovando que a técnica de RMN no domínio do tempo pode ser utilizada para estimar a concentração destes íons paramagnéticos, uma vez e foi possível estimar a intensidade, conseqüentemente estimar a concentração destes íons na faixa entre 0,5 a 10 mg.L⁻¹.

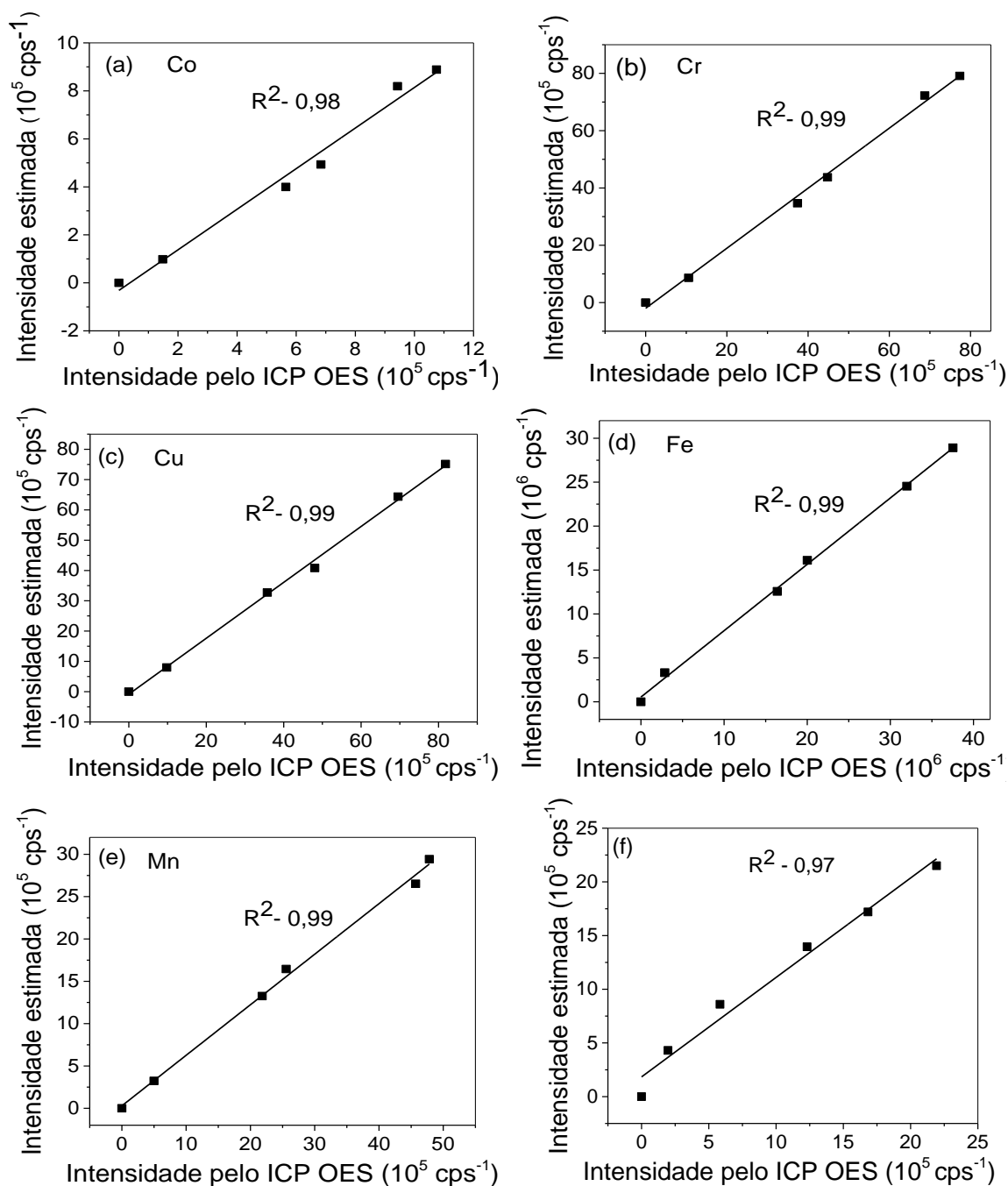


Figura 17. Curva para intensidade estimada por RMN de baixo campo contra a intensidade medida pela técnica de ICP OES para soluções aquosas de Co^{2+} (a), Cr^{3+} (b), Cu^{2+} (c), Fe^{3+} (d), Mn^{2+} (e) e Ni^{2+} (f) na faixa de concentração de 0,5 a 10 mg L^{-1}

4.1.1 Mistura dos íons paramagnéticos em solução aquosa

Após o estudo realizado anteriormente com os íons paramagnéticos em uma solução aquosa medidos individualmente, realizou-se um estudo utilizando uma mistura com os íons paramagnéticos em solução aquosa, a fim de comparar os

perfis relaxométricas destas soluções das misturas com as soluções dos íons separados.

A primeira mistura realizada foi com os íons Fe^{3+} e Cr^{3+} , na proporção 1:1, aonde foram preparadas juntas permanecendo na concentração de 0,5; 2; 6 e 10 mg.L^{-1} . Na Figura 18 mostra o mesmo perfil de decaimento da intensidade do sinal com o tempo da mesma forma como discutido na Fig. 12, entanto as curvas de CPMG para a mistura dos íons tornou-se mais acentuada do que do Fe e Cr medidos individuais como observado na Figura 12.

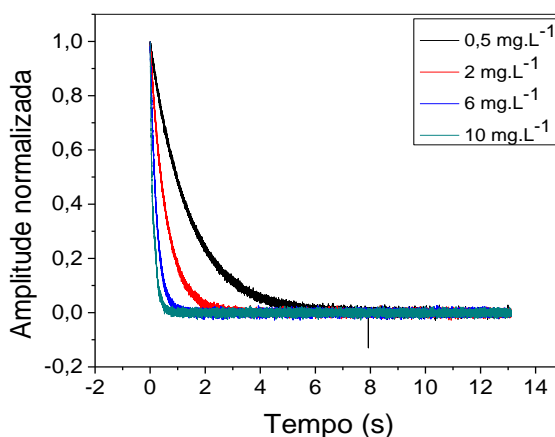


Figura 18. Curva de decaimento CPMG para mistura dos íons Fe^{3+} e Cr^{3+} para a faixa de concentração entre 0,5 e 10 mg.L^{-1} em HNO_3 0.2% v.v⁻¹.

O tempo de relaxação transversal T_2 para a mistura do Fe e Cr foram menores do que para estes íons medidos separadamente, como observado na Tabela 12, visto que a solução possui dois íons que tem um grande efeito sobre o tempo de relaxação dos prótons do solvente (água).

Tabela 12. Tempo de relaxação transversal T_2 para mistura de Fe^{3+} e Cr^{3+} e Fe^{3+} e Cr^{3+} separados

Concentração	Fe^{3+} e Cr^{3+}	Fe^{3+}	Cr^{3+}
0,5 mg.L^{-1}	1,43 s	1,67 s	2,11 s
2 mg.L^{-1}	0,58 s	0,83 s	1,27 s
6 mg.L^{-1}	0,25 s	0,35 s	0,61 s
10 mg.L^{-1}	0,23 s	0,21 s	0,39 s

Vale ressaltar que apenas uma constante de tempo de cada curva de decaimento foi obtida, o que significa a existência de um único processo

relaxométrica. Esse resultado é apresentado na Figura 19 através das curvas de distribuição de tempo de relaxação, onde o pico relaxométricas se refere a uma população de spins para o núcleo ^1H .

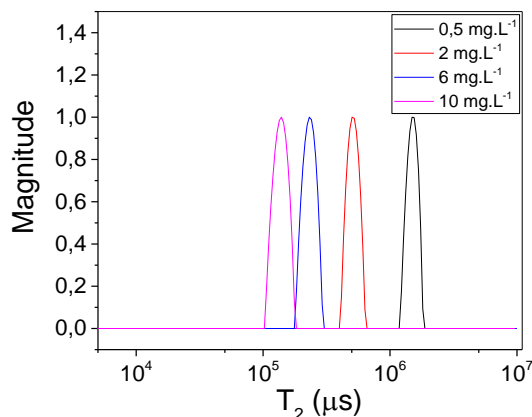
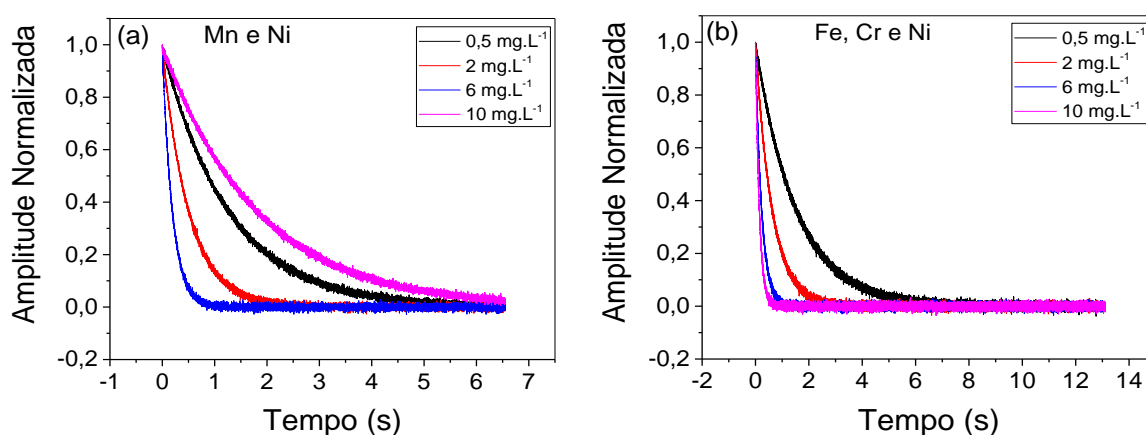


Figura 19. Curvas de distribuição de tempo de relaxação transversal (T_2) para a mistura do Fe^{3+} e Cr^{2+}

Foram realizadas outras misturas de íons paramagnéticos em solução aquosa, que foram: Mn e Ni; Fe, Cr e Ni; Fe, Cr, Ni e Cu; Fe, Cr, Ni, Cu e Mn e por ultimo Fe, Cr, Ni, Cu, Mn e Co, na mesma proporção Na figura 20 apresenta as curvas de decaimento exponencial da amplitude normalizada com o tempo para as soluções das misturas, aonde pode-se verificar que as curvas se tornaram mais acentuadas a medida que na mistura se acrescenta íons paramagnéticos.



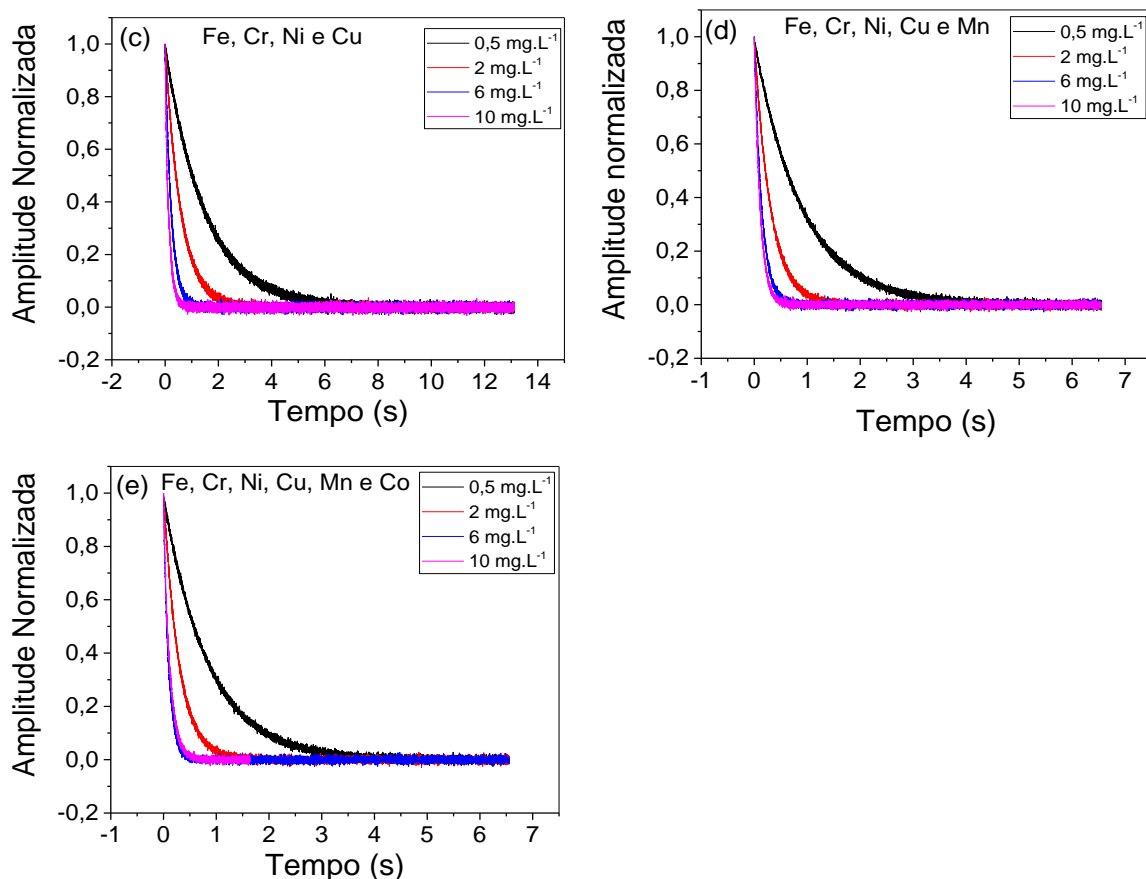


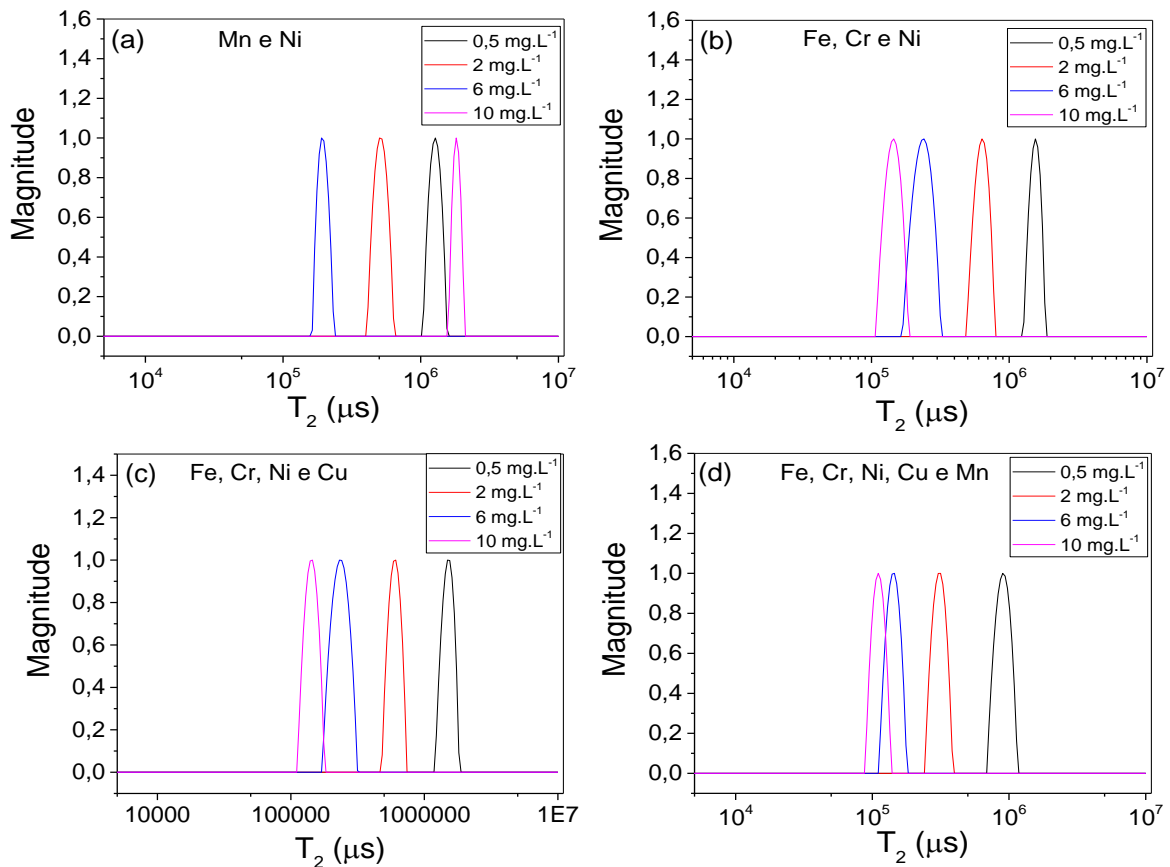
Figura 20. Curva de decaimento CPMG para mistura dos íons Mn^{2+} e Ni^{2+} (a) Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} (b) Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} (c) Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} (d) Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} (e) para a faixa de concentração entre $0,5$ e 10 mg.L^{-1} em HNO_3 $0,2\%$ v.v⁻¹.

Apresenta-se na tabela 13 os valores do tempo de relaxação transversal T_2 para todas as misturas nas concentrações estudadas ($0,5$ a 10 mg.L^{-1}). Verifica-se que a adição dos íons paramagnéticos na mistura provoca apreciáveis alterações no decaimento no tempo de relaxação transversal. Em concentrações mais baixas como $0,5$ e 2 mg.L^{-1} é mais perceptível a variação da adição destes íons na mistura. Observa-se que em mistura contendo Mn^{2+} , a variação no tempo de relaxação transversal é maior do que nas demais misturas devido a maior contribuição do momento magnético do Mn entre os íons estudados, assim propicia a mais expressiva redução de T_2 . Pode-se observar nas mistura de Fe e Cr e Fe, Cr e Ni que o tempo de relaxação transversal está dentro do erro.

Tabela 13. Tempo de relaxação transversal T_2 para mistura de Mn e Ni; Fe, Cr e Ni; Fe, Cr, Ni e Cu; Fe, Cr, Ni, Cu e Mn; e Fe, Cr, Ni, Cu, Mn e Co.

Concentração	Mn e Ni	Fe e Cr	Fe, Cr e Ni	Fe, Cr, Ni e Cu	Fe, Cr, Ni, Cu e Mn	Fe, Cr, Ni, Cu, Mn e Co
0,5 mg.L ⁻¹	1,27 s	1,43	1,55 s	1,49 s	0,90 s	0,86 s
2 mg.L ⁻¹	0,52 s	0,58	0,63 s	0,61 s	0,30 s	0,29 s
6 mg.L ⁻¹	0,20 s	0,25	0,24 s	0,23 s	0,13 s	0,12 s
10 mg.L ⁻¹	0,18 s	0,23	0,14 s	0,15 s	0,11 s	0,10 s

Apesar dos íons estarem juntos em uma solução, eles apresentaram apenas uma constante de tempo, o que significa a existência de um único processo relaxométricos como pode ser verificado nas Figuras 21.



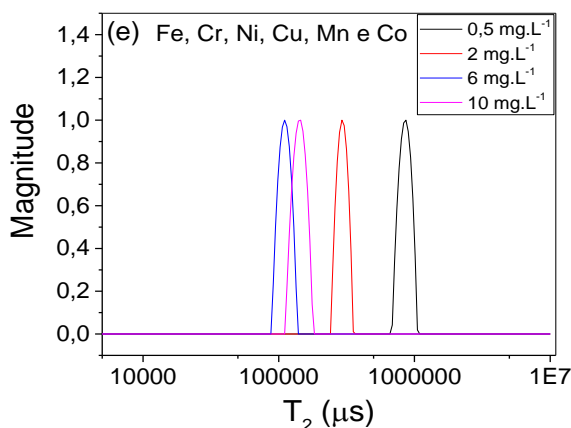


Figura 21. Curvas de distribuição de tempo de relaxação transversal (T_2) para a mistura do Mn^{2+} e Ni^{2+} (a) Fe^{3+} , Cr^{3+} e Ni^{2+} (b) Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} (c) Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Mn^{2+} (d) Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} e Co^{2+} (e)

4.2 Água produzida de petróleo

4.2.1 Estudo da água produzida no RMN

Primeiramente foram analisadas 12 amostras de água produzida *offshore* por RMN de baixo campo a fim de determinar o tempo de relaxação transversal, T_2 . A Figura 22 apresenta a sobreposição das curvas de decaimento exponencial da intensidade normalizada com o tempo para os experimentos obtidos com as sequências CPMG para as amostras de águas produzidas. Pode-se observar na Figura 22, que o decaimento da curva de CPMG torna-se mais acentuada, aonde vai depender da composição destas águas produzidas de petróleo que varia e depende das características e profundidade do campo produtor de petróleo. Dentre os constituintes presentes nas águas estão os íons paramagnético que são encontrados em pequenas concentrações, como já discutidos anteriormente estes íons interagem fortemente com o solvente, provocando reduções apreciáveis nos tempos de relaxação transversal (T_2).

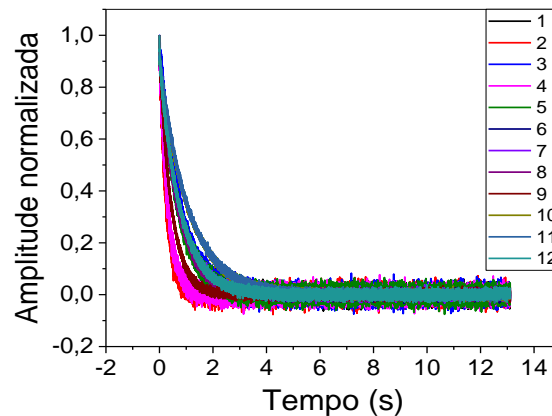


Figura 22. Curvas de decaimento da amplitude normalizada obtida pela sequência de pulsos CPMG para águas produzidas *offshore*.

Por meio do ajuste monoexponencial para as doze águas de produção da Figura 22, obteve-se os valores de T_2 que são apresentados na Tabela 14, onde observa-se variações significativas do tempo de relaxação transversal entre 1,09 (água produzida 9), a 0,25 s (água produzida 2), concluindo-se que as concentrações de íons paramagnéticos presente nas águas produzidas de petróleo afetam no retorno e na perda de coerência da magnetização, o que reflete na relaxação transversal.

Tabela 14. Valores de T_2 para águas produzidas *offshore*

Amostras	T_2 (s)
1	0,74
2	0,25
3	0,74
4	0,32
5	0,71
6	0,68
7	0,74
8	0,71
9	0,46
10	1,09
11	1,05
12	0,77

Posteriormente, foram realizadas outras análises com novas amostras de águas produzidas de petróleo, a fim de realizar um estudo das propriedades físico-

químicas destas amostras. Foram analisadas 11 amostra de águas produzidas *offshore*.

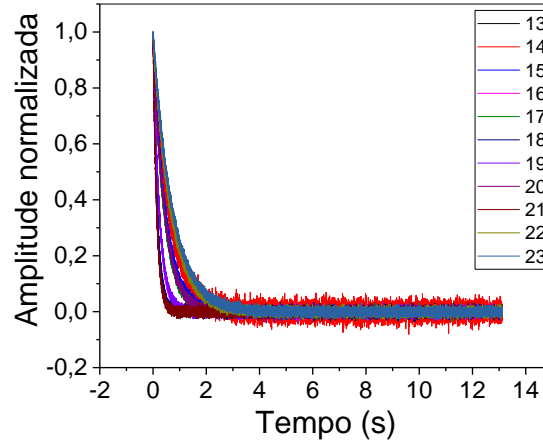


Figura 23. Curvas de decaimento da amplitude normalizada obtida pela sequência de pulsos CPMG para as águas produzidas *offshore*

Figura 23 apresenta a curva de decaimento da amplitude normalizada obtida pela sequência de pulsos CPMG, onde pode-se verificar alteração na inclinação das curvas para diferentes águas produzida. A Tabela 15 mostra que o tempo de relaxação variou entre 0,74 s (água produzida 23) a 0,14 s (água produzida 21). Esse resultado mostra que T_2 é dependente das características físicas e químicas de cada tipo de água produzida.

Tabela 15. Valores de T_2 para as águas produzidas

Amostras	T_2 (s)
13	0,71
14	0,61
15	0,48
16	0,23
17	0,41
18	0,16
19	0,24
20	0,43
21	0,14
22	0,66
23	0,74

4.2.2 Estudo da água produzida por ICP OES

Para a realização das análises por ICP OES das águas produzida, necessitou de um pré-tratamento via decomposição ácida por micro-ondas, pois quando é realizada a análise direta da amostra sem a redução da carga orgânica, ocorre a deposição de partículas nas partes internas do equipamento (mangueiras, nebulizador, injetor, tocha e janelas), o que causa a instabilidade do plasma ou até mesmo sua extinção com impedimento da sequência de análises, sendo necessário desmontar e limpar todo o sistema de introdução da amostra.⁶³

Um cuidado analítico muito importante foi tomado durante o pré-tratamento da amostra nos processos de decomposição realizado que foi a verificação da ocorrência de perda da amostra. Isso porque durante a digestão, a parte orgânica da matéria é transformada em compostos voláteis, principalmente gás carbônico (CO₂). Perdas de matéria podem ocorrer caso não seja feito o fechamento correto dos tubos, como outros fatores de funcionamento do equipamento de micro-ondas ou até mesmo excesso de matéria orgânica, mas deve-se considerar que nem sempre o analito é perdido junto com o conteúdo que foi volatilizado.

Vale ressaltar que para o cálculo das concentrações dos elementos na água produzida de petróleo levou em consideração o emprego do padrão interno. Este foi utilizado com intuito de melhorar a precisão e exatidão das respostas analíticas através do contorno de problemas acerca de interferência de matriz; alguns erros aleatórios e sistemáticos; assim como de inferências de nebulização e transporte.

Na tabela 16, são apresentadas as concentrações dos elementos estudados nas amostras de água produzida de petróleo, vale ressaltar que apenas amostras 1 a 12 foram analisadas, devido a falta de quantidade de amostras.

Tabela 16. Concentrações dos elementos obtidas por ICP OES e o tempo de relaxação transversal T_2

	Concentração nas amostras ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)						T_2
	Cr	Co	Fe	Mn	Ni	Cu	
1	2,1	6,35	88,96	258,01	14,10	8,9	0,74
2	2,1	6,63	61,03	1182,32	13,69	8,9	0,25
3	2,18	6,79	9,92	220,29	12,40	8,9	0,74
4	2,52	7,26	122,37	714,79	11,14	8,9	0,32
5	2,1	6,07	190,62	324,93	11,76	8,9	0,71
6	2,13	5,88	472,56	295,75	12,25	8,9	0,68
7	27,42	5,19	163,25	384,83	33,83	8,9	0,74
8	189,02	9,65	756,77	391,19	146,80	11,63	0,71
9	6,79	5,53	84,81	774,52	17,96	8,9	0,46
10	2,1	6,48	326,46	376,46	12,17	8,9	1,09
11	2,22	7,42	4,61	224,25	19,76	8,9	1,05
12	2,1	6,52	8,63	309,48	12,28	8,9	0,77

Analisando a Tabela 16, tem-se que a concentração do Co, Cr, Fe, Mn e Ni foram detectados nas maiorias das amostras de água produzida de petróleo, indicando que estes elementos estão presentes em concentrações mais expressivas do que o Cu. O fato de que a concentração do Cu não ter sido detectada indica que possivelmente este elemento está presente em concentração baixíssima nestas amostras.

A partir dos dados obtidos, realizou-se um estudo de correlação entre o tempo de relaxação transversal T_2 e as concentrações dos elementos nas águas produzidas de petróleo. Analisando a Tabela 11, que apresenta o limite de detecção para os elementos estudados, é possível observar que os alguns elementos como Co, Ni e Cu estão abaixo do LD para todas as água de produção, para o Cr apenas a amostra 8 apresenta valor acima do LD, para o elemento Fe apenas as amostras de 4 a 8 e amostra 10 estão acima do LD e para o elemento Mn, todas as amostras apresentaram valores maiores que o LD, com isso é possível observar que a Amostra 2 que possui o menor valor de T_2 (0,25 s) também possui a maior concentração de Mn (1182,32 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$), que é o íon que tem a maior contribuição, apesar das concentrações dos outros íons ser baixa. As amostras 5, 6, 7 e 8 apresenta um valor de T_2 (~0,71 s), e possui uma concentração de Mn (~300 $\mu\text{g.Kg}^{-1}$)

¹⁾ e uma concentração de Fe ($\sim 200 \mu\text{g.Kg}^{-1}$), que é o segundo íon que tem a maior contribuição do momento magnético.

Não foi possível estimar as concentrações dos íons presente nas águas produzidas, porém é possível observar a correlação entre os elementos com o T_2 , quanto maior a concentração do Mn e Fe, que são os íons que mais contribuem para o momento magnético, menor é o tempo de relaxação transversal.

4.2.3 Estudo das propriedades físico-química

Foi realizado um estudo de correlação entre algumas características físico-química como salinidade, condutividade e pH das águas produzidas entre o tempo de relaxação transversal.

Tabela 17. Valores de T_2 e características físico-química para as águas produzidas *offshore*

Amostras	T_2 (s)	Salinidade (mg.L^{-1})	Condutividade ($\mu\text{S.cm}^{-1}$)	pH
1	0,74	6214,8	10620	6,8
2	0,25	154992,1	66620	6,7
3	0,74	136913,8	74270	7,2
4	0,32	148771,7	76370	6,7
5	0,71	134805,2	76570	6,8
6	0,68	137099,1	75860	5,3
7	0,74	138986,1	66450	6,8
8	0,71	136342,0	74930	7,3
9	0,46	75289,3	74310	5,1
10	1,09	70397,0	72610	7,7
11	1,05	70773,4	71480	7,5
12	0,77	77741,6	79750	6,8

Por meio dos dados expostos na tabela 17, podemos observar que as amostras não apresentam valores de salinidade próximos e estes valores foram separados por grupos que varia entre grupo 1 (amostras com salinidades entre 134805,2 a 154992,1 mg L^{-1} , amostras 2 a 8), grupo 2 (salinidade 6214,8 mg L^{-1} , amostra 1) e grupo 3 (salinidade entre 70397,0 a 77741,6 mg.L^{-1} , amostras 9 a 12) não possibilitando uma boa correlação entre a salinidade e $\ln T_2$, como mostrado na figura 22 (a). Porém separando o grupo 1 com a salinidade entre 134805,2 a

154992,1 mg L⁻¹, pode-se obter uma boa correlação entre $\ln T_2$ e a salinidade, tendo um coeficiente de determinação R^2 de 0,9471, como mostrado na figura 24 (b).

Analogamente, não foi possível observar uma boa correlação entre a condutividade e o $\ln T_2$ como demonstrado na figura 24 (c). Apesar dos valores de condutividade destas águas estarem em uma faixa entre 66450 e 79750 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$, eles não apresentaram correlação. Embora salinidade e condutividade em meio aquoso apresentem uma relação (Figura 25) uma vez que quanto maior for a concentração dos íons na solução maior é sua capacidade de conduzir corrente elétrica, não observou uma correlação de T_2 com a condutividade .

Na Figura 24(d) o logaritmo natural do tempo de relaxação transversal ($\ln T_2$) foi correlacionado com o pH, o que permitiu obter uma relação linear com $R^2=0,78$ para faixa de pH das amostras entre 5,8 a 7,8.

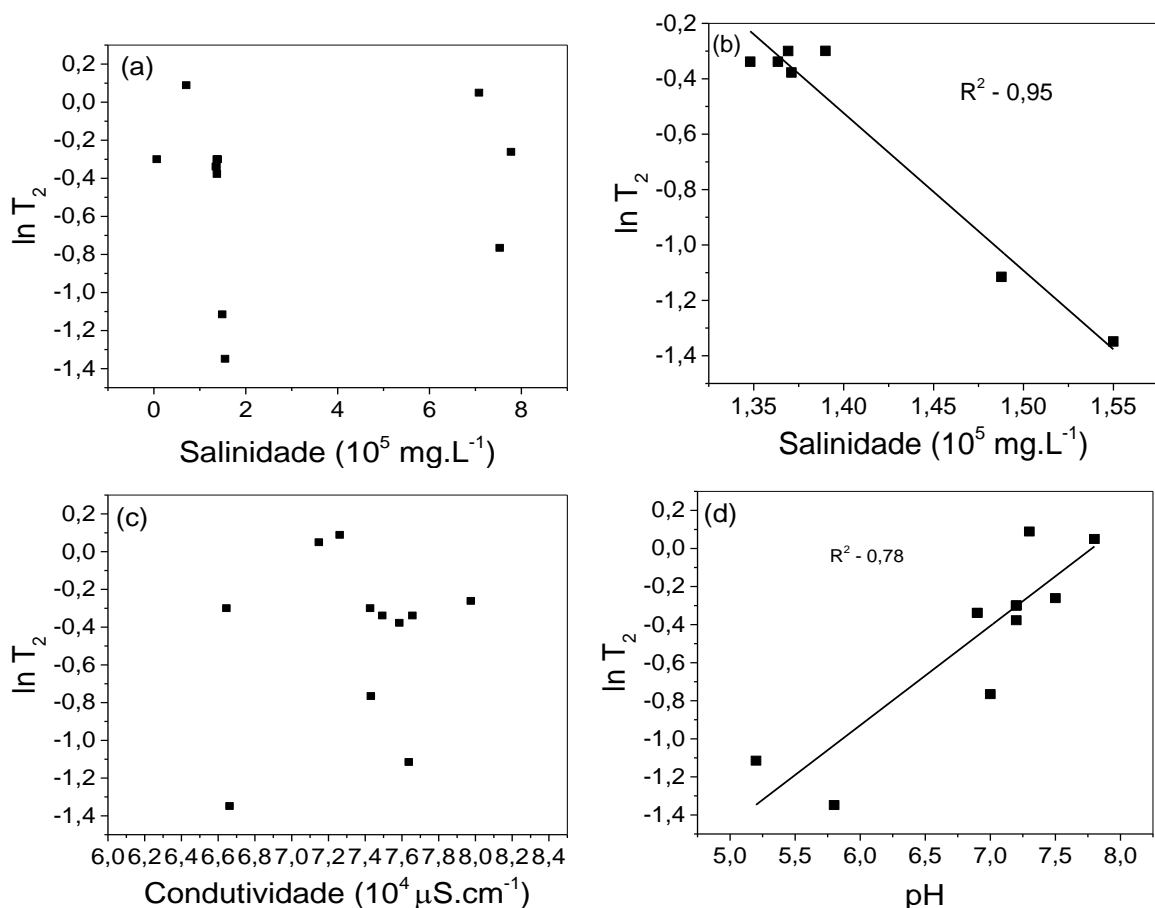


Figura 24. Correlação entre $\ln T_2$ e propriedades físico-químicas: Salinidade (a), Salinidade com grupo 2 (b), Condutividade (c) e pH(d).

tempo necessário para a relaxação. Verifica-se que a relaxação transversal diminui, entre os valores 1,09 a 0,14 s, com o aumento da salinidade 131931 a 175402 mg.L⁻¹. Nota-se que para as amostras 3, 7 e 23 (0,74 s) e amostras 5, 8 e 13 (0,71 s) apresentam os mesmos valores para T₂, mesmo tendo valores de salinidade diferente. O que indica a baixa sensibilidade da técnica de RMN para diferenciar amostras que possuem salinidades muito próximas.

Observa-se na Figura 26 (b) a uma boa correlação linear entre o pH e o lnT₂, (R²=0,93). Esse resultado leva a concluir que águas com maiores pH apresentam maiores valores de T₂ devido a maior mobilidade provocada pela a menor concentração dos prótons.

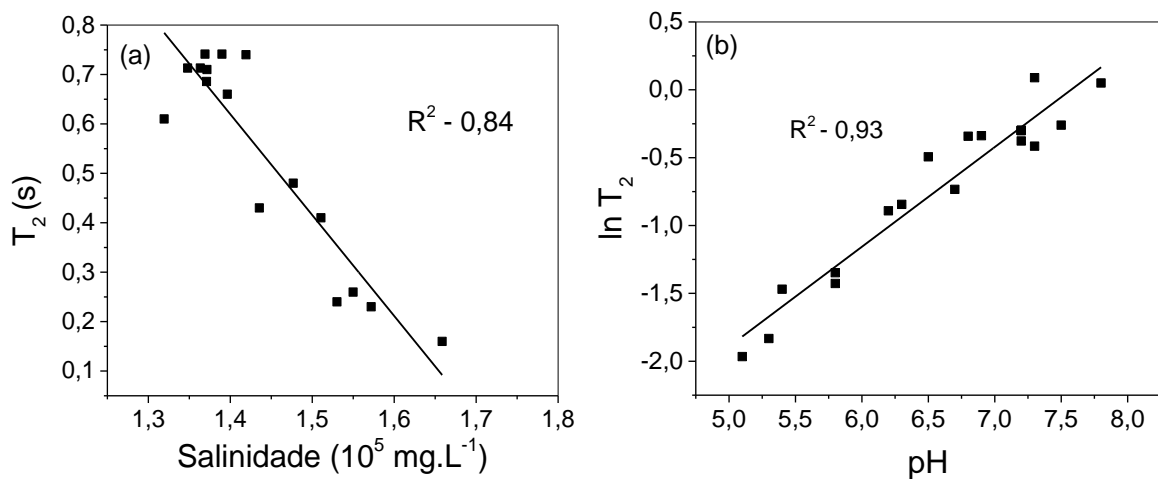


Figura 26. Correlação entre o tempo de relaxação transversal (T₂) e a salinidade (a) e do logaritmo natural de T₂ com o pH (b).

As regressões de decaimento linear apresentadas pelas correlações das Figuras 26a e 26b, permitiram propor expressões para predição da Salinidade (eq 17) e o pH das águas produzidas de petróleo (eq. 18) com base em medidas relaxométricas.

$$T_2 = (-2,04 \pm 0,23) + (3,48 \pm 0,34) * Salinidade(mg.L^{-1}) \quad (\text{Equação 17})$$

$$\ln T_2 = (0,73 \pm 0,04) - (5,56 \pm 0,31) * pH \quad (\text{Equação 18})$$

5. CONCLUSÃO

Os resultados levam a concluir que a técnica de RMN de baixo campo é sensível à variação da concentração dos íons paramagnético: Co^{2+} , Cu^{2+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{2+} e Ni^{2+} em solução aquosa, uma vez que verificou diminuição do valor do tempo de relaxação transversal, devido a forte interação entre os momentos magnéticos dos spins eletrônicos desemparelhados e os momentos magnéticos dos núcleos ^1H da água. Mn possui a maior efeito e variação sobre T_2 (1,49 a 0,12 s) e o cobre a menor contribuição, 2,67 e 1,55s. Assim, o tempo de relaxação transversal depende da contribuição do momento magnético de cada íon.

Também se pode concluir que pela técnica de RMN-DT verificou que a taxa de relaxação transversal possui uma relação linear crescente com a concentração dos íons na faixa de 0,5 a 10 mg.L^{-1} . Observou-se pelos dados de correlação dos resultados relaxométricas e de intensidade obtidas por ICP OES uma correlação linear, isto demonstra que T_2 pode ser usado para estimar a concentração dos íons em solução aquosa, o que conduz a diminuição de custos e de tempo de experimento para laboratórios que dispõem apenas de equipamento de RMN.

Para os resultados das misturas dos íons paramagnéticos em solução aquosa observou-se que a medida que foi acrescentando os íons na mistura, ocorreu uma maior diminuição no T_2 e esta variação foi mais perceptível em concentrações mais baixas ($< 2 \text{ mg.L}^{-1}$).

Os resultados mostram também uma variação nos tempos de relaxação transversal das águas de produção de petróleo entre 1,09 a 0,14 s. Pode-se concluir a partir dos resultados das análises das águas no ICP OES e na variação do tempo de relaxação transversal que não foi possível estimar as concentrações dos íons presente nas águas de produção, porém é possível observar a correlação entre os elementos com o T_2 , quanto maior a concentração do Mn e Fe, que são os íons que mais contribuem para o momento magnético, menor é o tempo de relaxação transversal.

Foram obtidas correlações do T_2 com a salinidade e do logaritmo natural T_2 e pH de um conjunto de águas produzidas, contudo para esse mesmo conjunto não foi observada correlações entre os tempos de relaxação e a condutividade.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Filho, J. E. S. Água Produzida: Composição e a Corrosão Associada. Apostila do curso de engenharia de petróleo ministrado Universidade Petrobras, Escola de Ciências e Tecnologias E&P.
2. IHARA, P. M. **Aplicação de ensaios ecotoxicológicos com diferentes organismos-teste na determinação da toxicidade da água produzida.** Dissertação de Mestrado. Programa de pós-graduação oceanografia física, química e geológica, Universidade Federal do Rio Grande, Rio Grande, 2008.
3. BEZERRA, M.A; MAÊDA, S.M.N; OLIVEIRA, E.P; CARVALHO, M.F.B; SANTELLI, R.E. Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction. *Spectrochim. Acta Part B*, **62**, 985–991, 2007.
4. CASSELLA, R. J.; REIS, L. G. T.; SANTELLI, R. E; OLIVEIRA, E. P. Direct determination of manganese in produced waters from petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ir–W as permanent modifier. *Talanta*, **85**, 415-419, 2011.
5. DÓREA, H. S.; BISPO, J. R. L.; ARAGÃO, K. A. S.; CUNHA, B. B.; NAVICKIENE, S.; ALVES, J. P. H.; ROMÃO, L. P. C. GARCIA, C. A. B. Analysis of BTEX, PAHs and metals in the oilfield produced water in the State of Sergipe, Brazil. *Microchem. J.*, **85**, 234–238, 2007.
6. FREIRE, A. S.; SANTELLI, R. E. Trace elements determination in high salinity petroleum produced formation water by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry after matrix separation using Chelex-100® resin. *Spectrochim. Acta Part B*, **71-72**, 92 - 97, 2012.
7. YANG, H. J.; YE, X. S.; LI, B.; WU, Z. J.; LI, W. Determination of lithium in the oil field water by flame atomic absorption spectrometry. *Spectroscopy and spectral analysis*. **29**, 263-267, 2009.
8. PIMENTEL, P. M.; ANJOS, M. J.; MELO, D. M. A.; MELO, M. A. F.; GONÇALVES JR., L. M.; SILVA JR. C. N.; LOPES, R. T. Multi-elemental analysis of produced water by synchrotron radiation total reflection X-ray fluorescence. *Talanta*, **74**, 1231–

1235, 2008.

9. GIL V.; GERALDES, C. Ressonância magnética nuclear: fundamentos, métodos e aplicações, Lisboa: Fundação Calouste, 1987.

10. BARBOSA, L. L.; KOCK, F. V.C; ALMEIDA, V. M. D. L; MENEZES, S. M. C; CASTRO, E. V. R. Low-field nuclear magnetic resonance for petroleum distillate characterization. *Fuel Processing Technology*, **138**, 202-209, 2015.

11. KOCK F.; COLNAGO, L. Rapid and simultaneous relaxometric methods to study paramagnetic ion complexes in solution: An alternative to spectrophotometry. *Microchem. J.*, **122**, 144-148, 2015.

12. MORGAN, V.G; BARBOSA, L.L; LACERDA Jr, V; CASTRO, E.V.R. Evaluation of the Physicochemical Properties of the Postsalt Crude Oil for Low-Field NMR. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **53**, 8881–8889, 2014.

13. NUNES, L.M.S; COBRA, P.F; CABEÇA, L.F; BARBOSA, L.L; CONALGO, L.A. In situ quantification of Cu(II) during an electrodeposition reaction using time-domain NMR relaxometry. *Anal. Chem*, **84**, 6351-6354, 2012.

14. CONSTANTINO, A. F, LACERDA, V.; SANTOS, R. B.; GREGO, S. J.; SILVA, R. C.; NETO, S. C.; BARBOSA, L. L.; CASTRO, E. V. R.; FREITAS, J. C. C. Análise do Teor e da Qualidade dos Lipídeos Presentes em Sementes de oleaginosas por RMN de Baixo Campo. *Química nova*, **37**, 10-17, 2014.

15. COBRA, P.F; GOMES, B.F; MITRE, C.I.N; BARBOSA, L.L; MARCONCINI, L.V; COLNAGO, L.A. Measuring the solubility product constant of paramagnetic cations using time-domain nuclear magnetic resonance relaxometry. *Microchem. J.*, **121**, 14-17, 2015.

16. GOMES, B.F; NUNES, L.M.S; LOBO, C.M.S; CABEÇA, L.F; CONALGO, L.A. In situ study of the magneto-electrolysis phenomenon during copper electrodeposition using time domain NMR relaxometry. *Anal. Chem*, **86**, 9391-9393, 2014.

17. FARAH, M. A. Petróleo e seus derivados: definição, constituição, aplicação, especificações, características de qualidade. 1ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2012.

18. ASTM. D4175. Standard terminology relating to petroleum, petroleum products, and lubricants. *Annual Book of Standards*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials.

19. THOMAS, H. E. Fundamentos de Engenharia de Petróleo, 2ª ed., Rio de Janeiro, 2004.
20. CORRÊA, O. L. S. Petróleo: noções sobre exploração, perfuração, produção e microbiologia, Rio de Janeiro: Interciência, 2003.
21. BEHRENBRUCH, P. D. T. Classification and characterisation of crude. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, **57**, 166-180, 2007.
22. TEIXEIRA, H. M. F. Desenvolvimento e aplicação de metodologias para caracterização multielementar de água conata em amostras de petróleo. Rio de Janeiro, 2011.
23. NACHEVA, P.; CAMPEROS, E.; YOVAL, L. Treatment of petroleum production wastewater for reuse in secondary oil recovery. *Water Science and Technology*, **57**, 875-882, 2008.
24. SPEIGHT, J. G. The chemistry and technology of petroleum. CRC Press. Taylor and Francis, Fifth Ed., 2014.
25. CERQUEIRA, A.; MARQUES, R. D. C.; RUSSO, C. Avaliação do processo eletrolítico em corrente alternada no tratamento de água de produção. *Química Nova*, **34**, 59-63, 2011.
26. MOTTA, A. R. P.; BORGES, C. P.; KIPERSTOK, A.; ESQUERRE, K. P.; ARAUJO, P. M.; BRANCO, L. P. N. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão, *Eng Sanit Ambient*, **18**, 15-26, 2013.
27. NEFF, J. Bioaccumulation in Marine Organisms. Effects of Contaminants from Oil Well Produced Water. Amsterdam: Elsevier Science Publishers, 2002, p. 452.
28. CONAMA, Conselho nacional do meio ambiente. *Dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências*, Resolução n. 393 de 08 de agosto de 2007.
29. CONAMA, Conselho nacional do meio ambiente. *Dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências.*, Resolução N. 357, de 17 de março de 2005.

30. TELES, D. R. S.; AZEVEDO, A. E. G.; SANTOS, C. P. L. Caracterização Isotópica de água de formação hipersalina de um campo de petróleo da Bacia do Recôncavo, Brasil. *Rev. Bras. Geofis.*, **28**, 291-301, 2010.
31. PENHA, T.R; ALMEIDA, J.R; SOUSA, R.M; CASTRO, E.V.R; CARNEIRO, M.T.W.D; BRANDÃO, G,P. Multielement analysis of crude oil produced water by ICP OES after acid digestion assisted by microwave. *J. Anal. At. Spectrom.*, **30**, 1154-1160, 2015.
32. BAKHMUTOB, V. Practical NMR Relaxation for Chemist, John Wiley & Sons, Ltd, 2004.
33. KITTEL, C. Introdução à Física no Estado Sólido, 8ª ed., Rio de Janeiro: LTC, 2006.
34. VASILEV, P. A.; VASILEV, S. V.; INAVOV, A. L. NMR analyzer of aqueous solution of paramagnetic metal-ions. Instruments and Experimental Techniques, 1994.
35. BLOCH, F. W.; HANSEN W.; PACKARD, M. E. Nuclear Induction Experiment. *Phys. Rev.*, **70**, 474-485, 1946.
36. BLOEMBERGER, N.; PURCELL, E.; POUND, R. Relaxation Effects in Nuclear Magnetic Resonance Absorption. *Phys. Rev.*, **73**, 679-712, 1948.
37. CONGER, R.; SELWOOD, P. Proton Relaxation in Paramagnetic Solutions, *J. Chem. Phys.*, **20**, 383-387, 1952.
38. MORGAN, L.; NOLLE, A. Proton spin relaxation in aqueous solutions of paramagnetic ions. II. Cr^{3+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} e Gd^{3+} . *J. Chem. Phys.*, **31**, 365-368, 1959.
39. SCHLUTER, A.; WEISS, A. Nuclear Magnetic Resonance Relaxation Titration. *Z. Anal. Chem.*, **266**, 177-186, 1973.
40. LEVITT, M. H., Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance, 2ª ed., Southampton: John Wiley & Sons Ltd., 2008.
41. MACOMBER, R., A complete introduction to modern NMR spectroscopy, New York: Wiley-Interscience, 1998.
42. CLARIDGE, T. D. W., High-Resolution NMR Techniques in Organic Chemistry, 2ª ed., Oxford: Elsevier, 2009.

43. MORGAN, V. G. **Determinação do Tamanho de Gota de Emulsões de Petróleo por RMN de Baxio Campo**. Dissertação de Mestrado, Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2014.
44. ANDRADE, F. D.; COLNAGO, L. A. Uso da RMN como um sensor online em processos industriais. *Quím. Nova*, **35**, 10, 2012.
45. BIZAI, L. R. Efeitos matriciais na determinação de elementos-traços em fluido biológico por espectrometria de emissão atômica com plasma induzido com visão axial. *Revista analytica.*, **11**, 34-39, 2004.
46. GINE, M. Espectrometria de emissão atômica plasma acoplado indutivamente (ICP-AES), São Paulo: Cena, 1998.
47. SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A. Princípios de análise instrumental, 5° ed., Porto Alegre: Bookman, 2002.
48. SOUSA, R. M. **Avaliação da contaminação das Areias de Praia do Litoral do Espírito Santo por Elementos-traço**. Dissertação de mestrado. Departamento de Química da Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2015.
49. PETRY, C. F. **Determinação de elementos traço em amostras ambientais por ICP OES**. Dissertação de mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul., 2005.
50. BRESSY, F.C; BRITO, G.B; BARBOSA, I.S; TEIXEIRA, L.S.G; KORN, M.G.A. Determination of trace element concentrations in tomato samples at different stages of maturation by ICP OES and ICP-MS following microwave-assisted digestion. *Microchem. J*, **109**, 145-149, 2013.
51. MADEJA-SZYMCZYCHA, A.; WELNA, M. POHL, P. Determination of essential and non-essential elements in green and black teas by FAAS and ICP OES simplified – multivariate classification of different tea products. *Microchem. J*, **121**, 122-129, 2015.
52. MADEJA-SZYMCZYCHA, A.; WELNA, M. POHL, P. Fast method of elements determination in slim coffees by ICP OES. *Food chem*, **146**, 220-225, 2014.
53. LUIS, G; RUBIO, C; REVERT, C; ESPINOSA, A; GONZÁLEZ-WELLER, D; GUTIÉRREZ, A.J; HARDISSON, A. Dietary intake of metals from yogurts analyzed by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). *J. Food*

Comp. Anal., **39**, 48-54, 2015.

54. COSTA, S.S.L; PEREIRA, A.C.L; PASSOS, E.A; ALVES, J.P.H; GARCIA, C.A.B; ARAUJO, R.G.O. Multivariate optimization of an analytical method for the analysis of dog and cat foods by ICP OES. *Talanta*, **108**, 157-164, 2013.

55. MAGALHÃES, E.J; NASCENTES, C.C; PEREIRA, L.S.A; GUEDES, M.L.O; LORDEIRO, R.A; AULER, L.M.L.A; AUGUSTI, R; QUEIROZ, M.E.L.R. Evaluation of the composition of street cocaine seized in two regions of brazil. *Science and Justice*, **53**, 425-432, 2013.

56. VANINI, G; SOUZA, R.M; DESTEFANI, C.A; MERLO, B.B; PIOROTTI, T.M; CASTRO, E.V.R; CARNEIRO, M.T.W.D; ROMÃO, W. Analysis of gunshot residues produced by .38 caliber handguns using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). *Microchem. J.*, **115**, 106-112, 2014.

57. MANNINO, M.; ORECCHIO, S. Chemical characterization of ancient potteries from Himera and Pestavecchia necropolis (Sicily, Italy) by Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometry (ICP OES). *Microchem. J.* , **97**, 165-172, 2011.

58. ORECCHIO, S. Microanalytical characterization of decorations in handmade ancient floor tiles using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES). *Microchem. J.*, **108**, 137-150, 2013.

59. SELIH, V.; SALA, M.; DRGAN, V. Multi-element analysis of wines by ICP MS and ICP OES and their classification according to geographical origin in Slovenia. *Food Chem*, **153**, 414-423, 2014.

60. FROES, R.E.S; NETO, W.B; NAVEIRA, R.L.P; SILVA, N.C; NASCENTE, C.C; SILVA, J.B.B. Exploratory analysis and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES) applied in the determination of metals in soft drinks. *Microchem. J.* , **92**, 68-72, 2009.

61. RIBEIRO, F. Z; MARCONCINI, L. V; TOLEDO, I.B; VASCONCELLOS, R. B; BARBOSA, L.L; CONALGO, L.A. Nuclear magnetic resonance water relaxation time changes in bananas during ripening: a new mechanism. *J. Sci. Food Agric*, **90**, 1959, 2010.

62. AROULMOJI, V; RAO, A. S. ¹H NMR Relaxation Studies on Glycerine-Water and Dioxan-Water with Paramagnetic Ions. *Phys. Chem. Liq.*, **38**, 723-741, 2000.

63. ALMEIDA, J. R. **Caracterização de amostras de água produzida de petróleo em termos de salinidade e de elementos traço.** Monografia, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Química. Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 74 p. 2014.