

**PARTIÇÃO DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS
ENTRE AS FASES DE UM RESERVATÓRIO
DE PETRÓLEO**

Cíntia Helena de Freitas

Dissertação apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Mestre em Ciência e
Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais.

2007

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

Comissão Nacional de Energia Nuclear
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações,
Minerais e Materiais

PARTIÇÃO DE COMPLEXOS DE LANTANÍDEOS
ENTRE AS FASES DE UM RESERVATÓRIO DE PETRÓLEO.

Cíntia Helena de Freitas

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais, como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre.

Área de concentração: Meio Ambiente com Aplicações de Técnicas Nucleares

Orientador: Prof. Dr. Rubens Martins Moreira

Belo Horizonte

2007

A presente dissertação de mestrado, intitulada **“Partição de Complexos de Lantanídeos entre as Fases de um Reservatório de Petróleo”** de autoria de **CÍNTIA HELENA DE FREITAS**, foi defendida e aprovada em 15 de março de 2007 pela Banca Examinadora abaixo assinada.

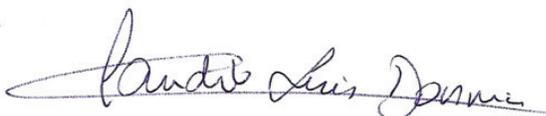
Belo Horizonte, 15 de março de 2007



Prof. Dr. Rubens Martins Moreira
CDTN - Orientador



Prof. Dr. Antonio Luiz Serra de Souza
CENPES/PETROBRÁS



Prof. Dr. Claudio Luis Donnici

UFMG



Profª Drª Maria Ângela de Barros Correia Menezes
CDTN

Quando se começa,
a conclusão é breve:
não existe o fim !
(Jonba)

AGRADECIMENTOS

A Deus pela oportunidade da volta e o amor infinito.

Aos meus pais e irmão pelo sustento emocional, espiritual e material nesta existência.

À Amenônia pela grandeza de seu coração e o entendimento das razões.

Ao Rubens pela expoência e profissionalismo aliado à solidariedade.

Aos professores do mestrado do CDTN pela condução rumo ao trabalho e ao conhecimento e aos professores do Departamento de Química da UFMG, Sandra, Ynara, Gilson, Danilo e Cláudio Donicci, por tantos braços abertos abrindo meu caminho.

Aos meus colegas de turma pelo crescimento intelectual compartilhado durante um período de novas descobertas. Em especial aos queridos: Leonardo, Daniel, Vanessa, Karynne e Carolina.

Aos responsáveis pelas excelentes sugestões de trabalho e/ou técnicas analíticas: Paulo Rodrigues, Ângela Amaral, Maria Ângela Menezes, Robson Cota, Jakqueline Rosária, Raquel Mingote, Walter de Brito, Juliana Batista, José Machado e Bruno Debien.

À Virgínia Rodrigues, Nívia Lima e Lenira Ferreira que me ensinaram o caminho das pedras no mundo das letras.

Ao CDTN pela disponibilidade dos aparelhos e aos meus amigos do projeto no CDTN e irmãos de caminhada que tanto contribuem para que eu seja sempre uma pessoa melhor. Que vocês recebam em dobro todos os sentimentos depositados em mim. Em especial às queridas: Láuris, Andreza, Emília, Flavinha, Melissa, Lú, Regina, Ângela e Gilmar.

Ao Fábio por trazer o conforto que o amor proporciona em todos os momentos e o sustento que manteve à mesma altura os nossos ombros.

Ao Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear / Comissão Nacional de Energia Nuclear (CDTN / CNEN) pelas oportunidades de trabalho oferecidas e pelas análises.

À Pós-Graduação pela excelência no trabalho e à CAPES pelo apoio financeiro.

RESUMO

Traçadores são utilizados na exploração de reservatórios de petróleo para fornecer informações que auxiliam na otimização das operações envolvidas. Esta utilização já é comumente praticada fora do Brasil, sendo os mais empregados os radioativos, que apresentam sobre os compostos químicos as vantagens da simplicidade e sensibilidade de detecção e do custo.

Uma possibilidade interessante é representada pelos traçadores ativáveis, que podem ser introduzidos no sistema a estudar no estado inativo e serem posteriormente amostrados e dosados por Ativação Neutrônica. Para esta aplicação os elementos da série dos lantanídeos foram testados, visto que estes oferecem características nucleares adequadas para análise.

Os traçadores eficientes serão aqueles que não se atrasem ou se percam por interação com as rochas e/ou fluidos não aquosos presentes no reservatório, ou seja, que possuam elevada solubilidade em fase aquosa, coeficientes de partição nulos com a fase orgânica e que não sejam adsorvidos nas elevadas superfícies específicas disponíveis nas formações microporosas das quais desalojam as gotículas de petróleo. Deste modo foi necessário a complexação e quantificação do rendimento através da técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE). As técnicas espectrométricas de Ressonância Magnética Nuclear (^1H e ^{13}C) e Infravermelho (IV) também foram empregadas para caracterização das espécies formadas. Foram realizados testes com o lantânio (La), o európio (Eu) e o disprósio (Dy) com os ligantes ácidos aminopolicarboxílicos (EDTA^{-2} , DTPA) e tia-dicarboxílicos ($\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_4$, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4$).

Após a quantificação do rendimento e caracterização dos complexos de lantanídeos, concluiu-se que há complexação das espécies ligantes com os lantanídeos estudados. Os complexos obtidos em maior rendimento foram então submetidos a testes que simulam uma possível partição destes com a fase orgânica (K_p) e/ou sólida (K_d) do aquífero, pela metodologia da Análise por Injeção em Fluxo (“Flow Injection Analysis” – FIA) e por testes em um corpo de prova que simula as condições de fluxo em um reservatório de petróleo.

O cálculo da partição determinada por Ativação Neutrônica e Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES) apresentou um resultado nulo, o que torna possível a utilização dos respectivos complexos como traçadores ambientais em campo de petróleo. Os testes em corpo de prova evidenciaram uma excelente concordância entre o comportamento dos lantanídeos complexados e do traçador de referência (água tritiada).

Um outro teste com a metaloporfirina (MnP) foi realizado como estágio prévio para o desenvolvimento de um novo traçador e os resultados positivos indicaram a viabilidade de sua futura utilização. Foram realizados os mesmos testes que para os complexos de lantanídeos, sendo que as determinações dos coeficientes de partição tanto com a fase orgânica (K_p) como com a fase sólida (K_d) foram efetuadas através da Espectrometria UV-Vis.

ABSTRACT

Tracers are used in the exploitation of petroleum reservoirs in order to obtain information that help to optimize its operations. They are presently used on a routine basis in many countries, and the more often applied are the radiotracers, due to some advantages they have over the chemical tracers, such as the simplicity and the sensitivity of their detection besides the cost factor.

One of the most conspicuous applications of tracers to reservoirs production activities refers to the evaluation of the secondary recovery techniques, due to their capability to inform about what happens in between the injection and production wells, differently from the other techniques that provide information only at discrete points.

An option of interest for the normally required multiple tracer tests is afforded by activable tracers that can be fed to the system under study in the inactive state and have their samples collected at the exit irradiated and measured by Neutron Activation Analysis. Some of the elements of the lanthanide series that exhibit very high thermal neutron cross sections have been tested for this purpose.

A properly performing tracer should not lag behind the liquid flow nor be lost through interactions with the rocks and non aqueous fluids inside the reservoir. This means that they must be quite hydrophilic, and have nearly null partition coefficients so that they are neither adsorbed on the internal surfaces of the rock pores nor migrate to the oil phase. Hence it has been necessary to form complexes of the lanthanide metals with appropriate ligands. Besides, to certify the product and to measure the achieved yield, these complexes had to be analyzed by High Performance Liquid Chromatography (HPLC), by ^1H and ^{13}C Nuclear Magnetic Resonance (NMR), and by Infrared Spectrometry (IR). The analyses have confirmed the complexation of the lanthanides processed by a previously selected methodology.

Following that the performance of these lanthanide complexes as tracers have been tested in essays that simulate the possibility their partition in the oil phase (K_p) as well as their adsorption (K_d) in the solids inside the reservoir, by means of the Flow Injection Analysis (FIA) technique and of core tests, respectively. Tests have carried with lanthanum, europium and dysprosium, that have been complexed with aminopolycarboxylic acids (EDTA^{2-} , DTPA), and with tiacarboxylic acids ($\text{C}_4\text{H}_6\text{SO}_4$, $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}_2\text{O}_4$). The measurement of partition, that has been carried by both Instrumental Neutron Activation Analysis (INAA) and Internal Couple Plasma/Atomic Emission Spectrometry (ICP/AES), evidenced null

partition and this qualifies these complexes as oil field tracers. The core tests also displayed an excellent match between the lanthanide complexes and the reference tracer used (tritiated water).

On e other test using metal-porphyrin (MnP) has been performed as a previous stage for the development of a novel tracer and the positive results obtained have shown its feasibility for future applications. This complex has been submitted to the same tests performed with the lanthanides and the measurement of both the water phase and the oil, phase partition coefficients (K_p and K_d , respectively) has been carried using UV-Vis spectrometry.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - Malha <i>five spot</i>	23
FIGURA 2 - Estrutura do $\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$	32
FIGURA 3 - Estrutura de uma metaloporfirina - Mn-porfirina (MnP)	36
FIGURA 4 - Operações básicas encontradas em extração líquido-líquido por análise em fluxo.....	39
FIGURA 5 - Modelo FIA (ZEMEL,1995).....	39
FIGURA 6 - Modelo de teste em corpo de prova: reservatório de água (1), bomba de vazão constante (2), recipiente para armazenamento da solução teste (3), medidores de pressão	41
FIGURA 7 - Representação esquemática de um espectrômetro gama.	44
FIGURA 8 - Cromatograma de um padrão misto de La, Eu e Dy (1 mg. L^{-1})	51
FIGURA 9 - Sistema esquemático modificado para montagem do F.I.A.	54
FIGURA 10 - Sistema FIA.....	55
FIGURA 11 - Separação gravimétrica – Sistema FIA.....	55
FIGURA 12 - Foto da montagem parcial do sistema para teste de deslocamento em meio poroso.	56
FIGURA 13 - Foto do corpo de prova, produzido no Laboratório de escoamento em meios porosos do Departamento de Engenharia Mecânica da UNICAMP	57
FIGURA 14 - Foto de uma amostra de rocha com a qual são construídos corpos de prova do Tipo 2.....	57
FIGURA 15 - Foto da bomba PU-2086 plus da Jasco.....	58
FIGURA 16 - Foto dos vasos de transferência.....	59
FIGURA 17 - Foto frontal do amostrador automático.....	60
FIGURA 18 - Foto do sensor de pressão EJA 110 da Yokogawa.....	60
FIGURA 19 - Espectro de infravermelho do EDTA^{-2}	65
FIGURA 20 - Ligação de hidrogênio intramolecular do EDTA^{-2}	65
FIGURA 21 - Espectro de infravermelho do La-EDTA.....	66
FIGURA 22 - Espectro de infravermelho do Eu-EDTA.....	66
FIGURA 23 - Espectro de infravermelho do Dy-EDTA	67
FIGURA 24 - Estrutura do ácido etilenodiaminotetracético – EDTA^{-2} (I_a)	67
FIGURA 25 - Teste La-EDTA + trítio	70
FIGURA 26 - Teste Eu-EDTA + trítio	71

FIGURA 27 - Teste Dy-EDTA + trítio.....	71
FIGURA 28 - Teste Mn-porfirina + trítio.....	73

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - Características de alguns dos núclídeos promissores	24
TABELA 2 - Propriedades dos corpos de prova adquiridos da UNICAMP.....	58
TABELA 3 - Especificações das válvulas, tubos, mangueiras e.....	61
TABELA 4 - Porcentagem de lantanídeo livre em solução aquosa.	62
TABELA 5 - Concentração de lantanídeo obtida por complexação de ligantes (I_a) , (I_b) , (II_a) e (II_b) com Ln (La, Eu e Dy) pela metodologia B em solução aquosa.	63
TABELA 6 - Dados dos espectros de RMN de ¹ H.....	68
TABELA 7 - Dados dos espectros de RMN de ¹³ C.....	68
TABELA 8 – Concentrações dos lantanídeos complexados em solução aquosa no teste FIA	69
TABELA 9 - Análise mineralógica do corpo de prova.	72
TABELA 10 - Concentrações da Mn-porfirina em solução no teste FIA.	73

SUMÁRIO

<u>1. INTRODUÇÃO</u>	16
<u>2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</u>	17
2.1. Considerações gerais sobre o petróleo.....	17
2.1.1. A Distribuição de Petróleo no Mundo	17
2.1.2. O Conceito de Sistema Petrolífero	18
2.2. Recuperação Secundária do Petróleo	22
2.3. Traçador	23
2.3.1. Comportamento de traçadores em reservatórios de petróleo	25
2.3.2. Quantidade de traçador exigida	26
2.4. Elementos lantanídeos	27
2.4.1. Propriedades dos elementos lantanídeos.....	28
2.5. Complexos e quelatos	30
2.5.1. Teoria das ligações químicas e estrutura dos complexos e quelatos	30
2.5.2. Cinética do processo complexante	32
2.5.3. Constante de estabilidade de complexos e quelatos	32
2.5.4. Efeito do pH sobre o equilíbrio metal-complexo	34
2.6. Metaloporfirinas	35
2.7. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)	37
2.8. Análise por Injeção em Fluxo	38
2.8.1. Constituição do Sistema FIA.....	38
2.8.2. Determinação do coeficiente de partição entre água e óleo (K_p).....	40
2.9. Teste de Bancada em Corpo de Prova	40
2.9.1. Determinação do coeficiente de distribuição entre água e rocha (K_d).....	41
2.10. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES).....	42
2.11. Análise por Ativação Neutrônica	43
<u>3. Objetivos</u>	45
<u>4. Materiais e métodos</u>	46
4.1. Vidrarias, equipamentos, reagentes e soluções	46
4.2. Estudos da Complexação de lantânio (La), európio (Eu) e disprósio (Dy) com ligantes ácidos aminopolicarboxílicos - EDTA ²⁻ (I_a), DTPA (I_b) e tia-dicarboxílicos - C ₄ H ₆ SO ₄ (II_a), C ₇ H ₁₂ S ₂ O ₄ (II_b)	47

4.3.	Condições de análises.....	50
4.3.1.	Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE).....	50
4.3.2.	Espectrometria ao Infravermelho (IV).....	51
4.3.3.	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono-13 (RMN de ^{13}C).....	52
4.3.4.	Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES).....	52
4.3.5.	Análise por Ativação Neutrônica (AAN).....	53
4.3.6.	Análise UV-VIS para a metaloporfirina MnP.....	53
4.4.	Testes de partição.....	54
4.4.1.	Sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA).....	54
4.4.2.	Teste de Bancada em Corpo de Prova.....	56
5.	<u>RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</u>	<u>61</u>
5.1.	Análise da metodologia sintética de complexação de ligantes tio- e azo-carboxílicos - EDTA ²⁻ (I_a), DTPA (I_b), C ₄ H ₆ SO ₄ (II_a) e C ₇ H ₁₂ S ₂ O ₄ (II_b) com os lantanídeos lantânio, európio e disprosio.....	61
5.2.	Determinação indireta da solubilidade dos complexos do método B.....	63
5.3.	Caracterização dos complexos de lantanídeos.....	64
5.3.1.	Infravermelho (IV).....	64
5.3.2.	Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono-13 (RMN de ^{13}C).....	67
5.4.	Testes de partição.....	69
5.4.1.	Sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA).....	69
5.4.2.	Teste de bancada em corpo de prova.....	69
5.5.	Metaloporfirinas.....	73
6.	<u>CONCLUSÃO.....</u>	<u>74</u>
7.	<u>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</u>	<u>76</u>
8.	<u>ANEXOS.....</u>	<u>81</u>
8.1.	Espectros de RMN (^1H e ^{13}C) do EDTA ²⁻	81
8.2.	Espectros de RMN (^1H e ^{13}C) do La-EDTA.....	83
8.3.	Espectros de RMN (^1H e ^{13}C) do Eu-EDTA.....	85
8.4.	Espectros de RMN (^1H e ^{13}C) do Dy-EDTA.....	87

1. INTRODUÇÃO

O primeiro uso de traçadores data dos anos 20 d.C., quando o Tetrarca Herodes utilizou cascas moídas para identificar as fontes do Rio Jordão (CAILLOT, 2002). Contudo, na época atual o conhecimento sobre traçadores se deve a pesquisas em laboratórios, a programas computacionais, a experimentos de aplicação no meio ambiente e em reservatórios de petróleo (Proyecto ARCAL, 2000).

Traçador é uma substância que serve para “marcar” uma fase específica ou parte de um sistema e tem sido utilizado para o estudo de processos ambientais, industriais e biológicos. Mais especificamente, traçador é qualquer substância ou partícula (química ou biológica) que pode ser usada para seguir, quer pontualmente ou de forma contínua, o comportamento ou de um determinado sistema ou de um componente, tal como um volume de água, quer em ambiente aberto (hidrologia de superfície) ou subterrâneo (ambiente poroso ou fissurados). De um modo geral, os traçadores devem ser estáveis, estar bem aderidos à fase que se quer estudar, ter uma densidade próxima a essa fase. Além disso, devem ser detectados e quantificados em concentrações mínimas, serem atóxicos e não devem interagir com materiais do meio e nem deixar resíduos. Os traçadores mais utilizados podem ser classificados como fluorescentes, biológicos, químicos, radioativos e os ativáveis.

No caso de reservatórios de petróleo, a eficiência dos traçadores está condicionada a características de que eles não se atrasem ou se percam por interação com as rochas e/ou fluidos não aquosos presentes no reservatório. Isto significa que possuam elevada solubilidade em fase aquosa, coeficientes de partição nulos com a fase orgânica e que não sejam adsorvidos nas elevadas superfícies específicas disponíveis nas formações microporosas das quais desalojam as gotículas de petróleo (BJØRNSTAD, 2000).

Na exploração de reservatórios de petróleo traçadores são utilizados para fornecer informações que auxiliam na otimização das operações envolvidas. Esta utilização já é comumente praticada fora do Brasil, sendo os traçadores mais utilizados os radioativos, que apresentam vantagens sobre os compostos químicos pela simplicidade e sensibilidade de detecção e pelo custo (ROSSI, 1998).

Baseando-se no comportamento dos traçadores, podem-se deduzir determinados parâmetros hidrológicos. Ou seja, a partir de uma interpretação adequada das funções de transferência entre poço injetor e o poço produtor, obtida com base no resultado dos experimentos com traçadores, é possível aos especialistas em reservatórios de petróleo tomar decisões importantes e que entre outras podem ser ressaltadas:

- encontrar direções preferenciais de deslocamento de água de injeção em toda a formação;
- confirmar a existência de falhas geológicas;
- fechar camadas em poços produtores pela existência de canalizações a partir do poço injetor;
- modificar a vazão de injeção em certos poços;
- avaliar a eficiência da recuperação secundária. (BJØRNSTAD,2000).

Uma possibilidade interessante de uso de traçadores é representada pelos traçadores ativáveis, que podem ser introduzidos no sistema em estudo no estado inativo e serem posteriormente amostrados e dosados pela técnica analítica da ativação neutrônica. Para esta aplicação, os elementos da série dos lantanídeos oferecem vantagens em função de sua alta seção de choque para nêutrons térmicos (MOREIRA, 2005). Outra técnica analítica que pode ser aplicada é a espectrometria de emissão atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES), que é uma técnica de análise multielementar relativamente simples e que apresenta grandes qualidades do ponto de vista analítico (COTA, 1998).

Deste modo os traçadores a serem utilizados devem ser complexados para garantir a sua permanência na fase aquosa. Portanto torna-se necessário determinar o rendimento das complexações e determinar a partição através de testes de laboratório que simulam o reservatório de petróleo.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Considerações gerais sobre o petróleo

2.1.1. A Distribuição de Petróleo no Mundo

A distribuição geográfica do petróleo no mundo é um fato difícil de ser entendido por pessoas leigas em ciências geológicas. Poucos países, normalmente cobertos por desertos ou por selvas e extremamente pobres em riquezas naturais superficiais, concentram a maioria das reservas petrolíferas do planeta. Os demais países, situados em climas temperados e bem aquinhoados com outras riquezas naturais, possuem uma fração muito pequena do petróleo mundial e, neste aspecto são implacavelmente dependentes dos países hegemônicos do petróleo, proprietários desta imensa riqueza em combustíveis fósseis. Isto se deve ao fato de que tal distribuição não tem qualquer relação com geografia e sim com a geologia do subsolo, com a distribuição de bacias sedimentares formadas há dezenas ou até

centenas de milhões de anos, e que nenhum compromisso guardam com os limites artificiais, políticos, impostos pela humanidade na superfície terrestre (PLATA BEDMAR, 1972).

2.1.2. O Conceito de Sistema Petrolífero

Para se encontrar jazidas de hidrocarbonetos de volume significativo é importante que a indústria petrolífera examine um número de requisitos geológicos ocorrendo simultaneamente nas bacias sedimentares. A consideração destas características de maneira integrada e a simulação preliminar das condições ótimas para sua existência, concomitante com o objetivo de alcançar a diminuição do risco exploratório envolvido nas perfurações de poços, um item de elevado custo, foram consolidadas em um único conceito: o de sistema petrolífero (MILANI, 2000).

Um sistema petrolífero ativo compreende a existência e o funcionamento síncronos de quatro elementos: rochas geradoras maduras, rochas-reservatório, rochas selantes e trapas e de dois fenômenos geológicos dependentes do tempo como migração e sincronismo (PLATA BEDMAR, 1972), que serão adiante descritos.

2.1.2.1. Rochas Geradoras

O elemento mais importante e fundamental para a ocorrência de petróleo em quantidades significativas em uma bacia sedimentar, em algum tempo geológico passado ou presente, é a existência de grandes volumes de matéria orgânica de qualidade adequada acumulada quando da deposição de certas rochas sedimentares que são denominadas de geradoras. São estas rochas que, submetidas a adequadas temperaturas e pressões, geraram o petróleo em subsuperfície. Se este elemento faltar em uma bacia, a natureza não terá meios de substituí-lo, ao contrário dos outros elementos constituintes do sistema petrolífero, que mesmo estando ausentes, podem ser de alguma forma compensados por condições de exceções geológicas ou por algumas coincidências adequadas.

Rochas geradoras são normalmente constituídas de material detrítico de granulometria muito fina (fração argila), tais como folhelos ou calcilutitos, representantes de antigos ambientes sedimentares de baixa energia e que experimentaram, por motivos diversos, explosões de vida microscópica. Os remanescentes orgânicos autóctones (material planctônico) ou alóctones (material vegetal terrestre carregado para dentro do ambiente) são incorporados às lamas sob a forma de matéria orgânica diluída. A princípio, quanto maior a

quantidade de matéria orgânica na rocha, mais capacidade terá a rocha para gerar grandes quantidades de petróleo. Entretanto, a incorporação desta matéria orgânica na rocha deve vir acompanhada da preservação de seu conteúdo original, rico em compostos de carbono e hidrogênio. Para isto, o ambiente deve estar livre de oxigênio, elemento altamente oxidante e destruidor da riqueza em carbono e hidrogênio das partículas orgânicas originais. Em suma, ambientes anóxicos favorecem a preservação da matéria orgânica e, conseqüentemente, a manutenção da riqueza original de rochas geradoras.

De uma maneira geral, rochas sedimentares comuns apresentam teores de Carbono Orgânico Total (COT, teor em peso) inferior a 1%. Para uma rocha ser considerada como geradora, seus teores devem ser superiores a este limite de 1% e, muito comumente, situados na faixa de 2% a 8%, não sendo incomuns valores de até 14%, mais raramente até 24%. O tipo de petróleo gerado depende fundamentalmente do tipo de matéria orgânica preservada na rocha geradora. Matérias orgânicas derivadas de vegetais superiores tendem a gerar gás, enquanto o material derivado de zooplâncton e fitoplâncton, marinho ou lacustre tende a gerar óleo.

O estágio de maturação térmica de uma rocha geradora, ou seja, a temperatura na qual ela está gerando petróleo, também influenciará no tipo de petróleo gerado. Em condições normais, uma rocha geradora começa a transformar seu querogênio em petróleo em torno de 600°C. No início, forma-se um óleo de baixa maturidade, viscoso. À medida que a temperatura aumenta, o óleo gerado vai ficando mais fluido e a quantidade de gás vai aumentando. Por volta de 900°C, as rochas geradoras atingem seu pico de geração, expelindo grandes quantidades de óleo e gás. Com o aumento da temperatura, o óleo fica cada vez mais fluido e mais rico em gás dissolvido. Nesta fase, a quantidade de gás é predominante e o óleo gerado já pode ser considerado um condensado; em temperaturas elevadas, apenas gás é gerado pelas rochas-fonte (MILANI, 2000).

2.1.2.2. Migração

Uma vez gerado o petróleo, ele passa a ocupar um espaço/volume maior do que o querogênio original na rocha geradora. Esta se torna supersaturada em hidrocarbonetos e a pressão excessiva dos mesmos faz com que a rocha-fonte se fracture intensamente, permitindo a expulsão dos fluidos para zonas de pressão mais baixa. O deslocamento dos fluidos petrolíferos, através de rotas diversas pela subsuperfície, até à chegada em um local portador de espaço poroso, selado e aprisionado, apto para armazená-los, constitui o

fenômeno da migração. As rotas usuais em uma bacia sedimentar são fraturas em escalas variadas, falhas e rochas porosas diversas (rochas permeáveis) que ligam as “cozinhas” de geração, profundas e com alta pressão, às regiões focalizadoras de fluidos, mais elevadas e com pressões menores (MILANI, 2000).

2.1.2.3. Trapa ou Armadilha

Uma vez em movimento, os fluidos petrolíferos são dirigidos para zonas de pressão mais baixas, normalmente posicionadas em situações estruturalmente mais elevadas que as vizinhanças. As configurações geométricas das estruturas das rochas sedimentares que permitem a focalização dos fluidos migrantes nos arredores para locais elevados que não permitam o escape futuro destes fluidos, obrigando-os a lá se acumularem, são denominadas trapas ou armadilhas. Elas podem ser simples como o flanco de homoclinais ou domos salinos, ou mais comumente, como ápice de dobras anticlinais/arcos/domos salinos, ou até situações complexas como superposição de dobras e falhas de natureza diversas. Este tipo de aprisionamento, em uma estrutura elevada, é denominado de trapeamento estrutural.

Nem sempre o petróleo é aprisionado em situações estruturais. Eventualmente, a migração do petróleo pode ser detida pelo acunhamento da camada transportadora, ou bloqueio da mesma por uma barreira diagenética de baixa permeabilidade, ficando então retido em posições estruturalmente não notáveis. Neste caso, teremos um trapeamento de caráter estratigráfico (MILANI, 2000).

2.1.2.4. Rochas-reservatório

Rochas-reservatório são normalmente litologias compostas por material detrítico de fração granulométrica na faixa de areia a seixo, representantes de antigos ambientes sedimentares de alta energia, portadores de espaço poroso onde o petróleo será armazenado e posteriormente, será extraído. Tais rochas são geralmente os arenitos, calcarenitos e conglomerados diversos. Entretanto, qualquer rocha que contenha espaço poroso, não necessariamente intergranular, de natureza diversa causado por fraturamento ou dissolução também pode fazer às vezes de rochas-reservatório. Como exemplos há as rochas ígneas e metamórficas cristalinas fraturadas, ou mais precisamente, qualquer tipo de rocha fraturada e mármores lixiviados, entre vários outros.

As rochas-reservatório mais comuns são areias antigas, depositadas em dunas, rios, praias, deltas, planícies litorâneas sujeitas à influência de ondas/marés/tempestades, e em mares e lagos profundos, através de correntes de turbidez. Depois dos arenitos, os reservatórios mais comuns são rochas calcárias porosas depositadas em praias e planícies carbonáticas, desenvolvidas em latitudes tropicais e livres de detritos siliclásticos, calcários de recifes de organismos diversos, e, finalmente, calcários diversos afetados por dissolução por águas meteóricas. Os valores de porosidade mais comuns das rochas-reservatório variam de 5% a 35%, concentrando-se na faixa de 15% a 30%.

As rochas porosas não servem apenas como armazenadores finais do petróleo acumulado. Elas servem igualmente como rotas de migração importantíssimas para os fluidos petrolíferos (MILANI, 2000).

2.1.2.5. Rochas Selantes

Uma vez atraídos para o interior de uma trapa ou armadilha, os fluidos petrolíferos devem encontrar uma situação de impermeabilização tal que os impeça de escaparem. Normalmente, esta condição é provida por rochas selantes, situadas acima das rochas-reservatório, que impedem o escape dos fluidos, aprisionando-os e formando assim uma acumulação petrolífera.

Rochas selantes são normalmente de granulometria fina (folhelos, siltitos, calcilutitos) ou qualquer rocha de baixa permeabilidade, cuja transmissibilidade a fluidos seja inferior à dos reservatórios a elas relacionados em várias ordens de grandeza (por exemplo, evaporitos diversos, rochas ígneas intrusivas). Eventualmente, mudanças faciológicas ou diagenéticas dentro da própria rocha-reservatório, ou mesmo elementos estruturais tais como falhamentos, poderão servir de selo para o petróleo (MILANI, 2000).

2.1.2.6. Sincronismo

Sincronismo, no tocante à geologia do petróleo, é o fenômeno que faz com que as rochas geradoras, reservatórios, selantes, trapas e migração se originem e se desenvolvam em uma escala de tempo adequada para a formação de acumulações de petróleo. Assim sendo, uma vez iniciada a geração de hidrocarbonetos dentro de uma bacia sedimentar, após um soterramento adequado, o petróleo expulso da rocha geradora deve encontrar rotas de migração já formadas, seja por deformação estrutural anterior ou por seu próprio mecanismo

de sobrepressão desenvolvido quando da geração. Da mesma maneira, a trapa já deve estar formada para atrair os fluidos migrantes, os reservatórios porosos já devem ter sido depositados, e não muito soterrados para perderem suas características permo-porosas originais, e as rochas selantes já devem estar presentes para impermeabilizar a armadilha.

Se estes elementos e fenômenos não seguirem uma ordem temporal favorável, o sincronismo, de nada adiantará a existência defasada de grandes estruturas, abundantes reservatórios e rochas geradoras com elevado teor de matéria orgânica na bacia sedimentar (MILANI, 2000).

2.2. Recuperação Secundária do Petróleo

Mecanismos de produção naturais ou produção primária contribuem para extrair aproximadamente 25% do petróleo original no reservatório. Isto significa que por volta de 75% do petróleo permanecem retidos (e desaproveitados) nos poros das rochas (BJØRNSTAD, 2000).

Os principais mecanismos de produção primária são a expansão do óleo, água de formação e gás inicialmente pressurizados e em certos casos a afluência de água de aquíferos conectados com o reservatório (MILANI, 2000).

Quando há diminuição da pressão inicial na fase primária em um reservatório, normalmente é injetado um fluido imiscível com o petróleo para aumentar a produção deste. Este fluido injetado em poços especiais (poços de injeção) irá forçar o petróleo que permanece em certas camadas a emergir de outros poços (poços de produção). Esta técnica é geralmente denominada recuperação secundária e contribui com a extração de até 60% do petróleo original no reservatório.

O fluido mais comumente injetado é a água, que deve ser previamente tratada para que não ocorram alterações físicas ou químicas no reservatório. Esta água irá criar um gradiente de pressão e forçar o deslocamento do petróleo remanescente em direção aos poços produtores (BJØRNSTAD, 2000).

Os diversos poços injetores e produtores interconectados formam o que se dá o nome de malha ou arranjo. A FIG. 1 mostra uma destas malhas na qual cada poço injetor está circundado por quatro produtores e que por este motivo recebe o nome de *five spot*.

Embora esta técnica seja invariavelmente utilizada em reservatórios mais antigos, no qual a produção de petróleo diminui, no Brasil esta é uma prática comum logo após ser

começada uma exploração em um novo reservatório, como modo para aumentar a recuperação.

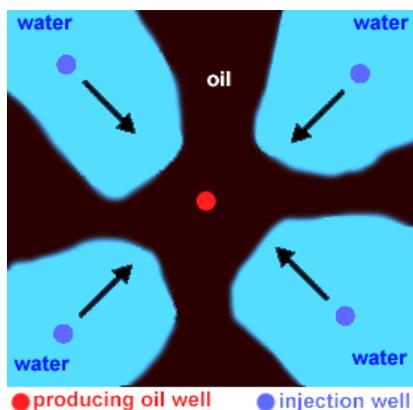


FIGURA 1 - Malha *five spot*

Fonte: Illinois State Geological Survey.

A eficiência do processo de fluxo de água é altamente dependente das características da rocha. Em geral, será menos eficiente se heterogeneidades estiverem presentes no reservatório, como barreiras de permeabilidade que impedem um bom deslocamento do petróleo pela água injetada (MARTINS, 2005).

Juntamente com a água injetada, traçadores podem ser adicionados para avaliação do desempenho desta etapa secundária da recuperação.

2.3. Traçador

Um traçador é qualquer produto que, incorporado na massa de uma substância, permite investigar o comportamento desta em um determinado processo físico ou químico. Caracteriza-se por comportar o mais idênticamente possível ao material a ser estudado, no entanto possuindo alguma característica que o torne detectável ainda que presente em baixas concentrações. Os traçadores mais utilizados são: os fluorescentes, biológicos, químicos, radioativos e os ativáveis (ROSSI, 1998).

Os traçadores não isotópicos mais utilizados consistem em determinados compostos químicos solúveis em água e facilmente identificáveis, principalmente, compostos iônicos e corantes. Em alguns casos, a simples análise química de íons transportados pela água como consequência da dissolução de materiais do meio ou de contaminações acidentais, pode

proporcionar informações valiosas (deve-se ter grande prudência nesta análise, principalmente quando a água decorre de meios de composição litológica heterogênea).

Os traçadores isotópicos podem ser divididos em quatro grupos: traçadores radioativos expressamente adicionados; traçadores ativáveis, formados por núclídeos não radioativos cuja concentração se determina mediante análises por ativação; traçadores radioativos naturais; isótopos estáveis dos elementos da água (PLATA BEDMAR, 2005).

O trabalho com o grupo de traçadores ativáveis é interessante pois estes podem ser introduzidos no sistema a estudar no estado inativo e posteriormente amostrados e dosados por ativação neutrônica. Sendo assim eliminam o que talvez seja o maior problema relativo aos traçadores radioativos em trabalhos de campo: as questões de segurança para manipular elevadas atividades em condições relativamente precárias, bem como as dificuldades logísticas envolvidas no transporte de materiais radioativos para regiões afastadas, às vezes em pleno oceano. Os elementos lantanídeos podem ser utilizados como traçadores (ativáveis) porque, dentre suas características apresentam boa solubilidade em água quando complexados e apresentam núclídeos com alta secção de choque para nêutrons, o que possibilita a sua detecção em concentrações extremamente baixas pelo método de análise por ativação neutrônica (AAN).

TABELA 1 - Características de alguns dos núclídeos promissores utilizados como traçadores.

Elemento	Radionuclídeo	Secção de choque do núclídeo precursor (barn)	Meia-vida	Energia γ de medida (KeV)
Lantânio	^{140}La	9,0	40,3 h	1596
Samário	^{143}Sm	206	46,8 h	103
Európio	^{152}Eu	5900	9,3 h	1327
Disprósio	$^{159}\text{Dy} / ^{166}\text{Dy}$	0,10 / 28,0	144,4 d / 81,5 h	95

Fonte: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN)

Com isto se ganha também na desnecessidade de meias-vidas suficientemente longas compatíveis com a escala de tempo do trânsito no reservatório. É até conveniente que as meias-vidas sejam curtas (horas) pois isto dispensa ter que conservar a amostra já analisada por um tempo longo em blindagens, até que se possa descartá-la com segurança. A

coleta de amostras e envio para análise em laboratório não representa demérito uma vez que os traçadores emissores beta requerem esta mesma faina (MOREIRA, 2005).

2.3.1. Comportamento de traçadores em reservatórios de petróleo

O fluxo do fluido na maioria dos reservatórios é anisotrópico. As estruturas do reservatório freqüentemente são estendidas em camadas contendo heterogeneidades significativas que conduzem a variações direcionais na extensão de fluxo. Conseqüentemente, o movimento efetivo do fluido pode ser difícil de predizer. É aqui que a tecnologia de traçadores desempenha um papel importante, onde o movimento do traçador reflete o movimento do fluido injetado (BJØRNSTAD, 2000).

É essencial assegurar que as propriedades do traçador satisfaçam tão de perto quanto possível às características de um traçador ideal, que seguem:

- a) o comportamento do traçador no processo deve ser idêntico ao da água, ou seja, devem deslocar-se com a mesma velocidade;
- b) o traçador não deve experimentar reações com a água que possam interferir em sua identificação posterior;
- c) não deve reagir quimicamente com os materiais do meio;
- d) não deve ser adsorvido pelos materiais sólidos do meio;
- e) no caso de traçadores iônicos, não devem produzir fenômenos de intercâmbio no meio;
- f) a quantidade de traçador a utilizar para uma experiência não deve modificar, de forma significativa, a densidade, viscosidade ou temperatura da água, a fim de que não se produzam alterações no fluxo natural;
- g) os fenômenos de dispersão e difusão do traçador devem ser iguais aos correspondentes das moléculas de água;
- h) em se tratando de um traçador que deva ser adicionado expressamente à água, esta água não deve conter o traçador, ou somente uma concentração tão baixa que não interfira nos resultados;
- i) aproveitando-se como traçador uma substância existente na água como conseqüência de um processo natural ou acidental desconhecido, sua concentração não deverá modificar, durante o fenômeno em estudo, por interação com os materiais sólidos do meio;
- j) deve ser facilmente solúvel em água;
- k) deve permitir fatores de diluição muito elevados, ou seja, com uma quantidade de traçador razoavelmente pequena podem ser marcados volumes grandes de água;

- l) não deve contaminar o meio, tanto por questões de segurança ambiental ou radioproteção, quanto não interferir em outras experiências futuras;
- m) deve ser de baixo custo, fácil manipulação e inócuo para os seres vivos.

Conquanto não exista um traçador da água que cumpra com perfeição todas estas condições, alguns são melhores que outros. Devido à grande diversidade de exigências não é possível selecionar um traçador universal que se adapte satisfatoriamente a todas as condições. Em linhas gerais podem ser distinguidas duas situações no que trata de águas superficiais e subterrâneas. No primeiro caso, as condições exigidas do traçador são mais brandas devido ao escasso contato existente entre a água e os materiais sólidos do meio, à facilidade para a coleta de amostras e em alguns casos à velocidade elevada dos fluxos e portanto à curta duração dos ensaios. São numerosos os traçadores isotópicos e não isotópicos que dão bons resultados em águas superficiais.

Em contrapartida, quando se trata de águas subterrâneas que circulam através dos meios porosos seguindo trajetórias tortuosas, as condições exigidas para um traçador são mais severas, pelas seguintes razões:

- a) a possibilidade de retenção do traçador pelos materiais sólidos do meio é muito elevada, devido por uma parte ao contato com os materiais e por outra pela lentidão dos fluxos existentes;
- b) a variação da velocidade da água devido à distribuição desigual do tamanho dos poros e das forças no interior dos mesmos ocasiona uma dispersão longitudinal e transversal do traçador;
- c) diferenças de transporte são ocasionadas também como consequência da difusão molecular e osmótica do traçador.

Nenhum radioisótopo é utilizado como traçador universal sendo que sua seleção deve realizar-se de acordo com as características do processo a ser investigado (PLATA BEDMAR, 1972).

2.3.2. Quantidade de traçador exigida

A estimativa da quantidade de traçador requerida para um estudo de interconexões requer o uso de um modelo matemático para simular em computador o comportamento padrão baseado em vários parâmetros do reservatório. Então a quantidade do traçador (massa ou atividade) necessária para uma experiência específica é calculada da resposta teórica e do limite de detecção.

Como regra geral, grupos de traçadores não têm softwares adequados a estes cálculos. Por conseguinte, algumas considerações simples podem ser feitas para se ter uma idéia sobre a quantidade de traçador a ser injetado e, faltando melhores informações, pode ser assumido que a concentração de traçador é a relação entre o volume de traçador injetado no reservatório e o volume não ocupado pelo óleo dos poros interconectados envolvidos na experiência. O cálculo posterior pode ser feito através de uma aproximação radial da geometria do modelo (BJØRNSTAD, 2000).

2.4. Elementos lantanídeos

Os elementos lantanídeos para os quais se utiliza o símbolo Ln, compreendem uma série de elementos com comportamentos químicos muito semelhantes no Grupo III da Tabela Periódica, que correspondem aos elementos do lantânio (La, Z=57) ao lutécio (Lu, Z=71), entre os quais se incluem o escândio (Sc, Z = 21), e o ítrio (Y, Z = 39). Segundo recomendações da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), usa-se o termo lantanídeo para designar os elementos do La ao Lu e elementos de terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o Sc e o Y (ISOLANI, 2005).

Os elementos lantanídeos que incluem o lantânio (La) são: cério (Ce), praseodímio (Pr), neodímio (Nd), promécio (Pm - sintético), samário (Sm), európio (Eu), gadolínio (Gd), térbio (Tb), disprósio (Dy), hólmio (Ho), érbio (Er), túlio (Tm), itérbio (Yb) e lutécio (Lu) com números atômicos de 58 até 71 respectivamente. O fato de suas propriedades físicas e químicas serem semelhantes às do lantânio justifica o nome lantanídeos com que são designados.

A expressão terras raras é imprópria para designar estes elementos, que receberam esta denominação porque foram inicialmente conhecidos em forma de seus óxidos, que se assemelham aos materiais conhecidos como terras. Além da expressão “terras” não ser apropriada à denominação de tais elementos, a expressão “raras” também não está de acordo, pois os lantanídeos são mais abundantes (com exceção do promécio que não ocorre na natureza) do que muitos outros elementos. Por exemplo, os elementos túlio (0,5 mg/L) e lutécio (0,8 mg/L) que são as terras raras menos abundantes na crosta terrestre, são mais abundantes que a prata (0,07 mg/L) e o bismuto (0,008 mg/L) (ISOLANI, 2005), e, no sistema solar são considerados mais abundantes que muitos elementos pesados (como tungstênio, tântalo, irídio, etc). No entanto a abundância destes, relativa aos elementos

terrestres mais comuns (como silício, oxigênio, carbono, etc), é tão pequena ($\sim 10^{-6} - 10^{-7}$) que podem ser classificados como elementos secundários (JONES, 1996).

As abundâncias dos lantanídeos estão a níveis de mg/L (ppm) em solos e somente a 1 parte em 10^{12} em águas naturais, e as concentrações absolutas em plantas são de um fator de 10^{-4} a 10^{-5} (CHOPPIN, 1989).

O primeiro elemento dos lantanídeos descoberto foi o cério, em 1751, pelo mineralogista suíço A.F. Cronstedt, quando obteve um mineral pesado, a cerita. Porém existem controvérsias quanto a este fato e atribui-se o ano de 1787 como o início da história das terras raras, quando Carl Axel Arrhenius encontrou um mineral escuro, a iterbita (também conhecida como gadolinita), em uma pequena vila, Itterby, próxima a Estocolmo.

Por constituírem uma família que apresenta propriedades físicas e químicas semelhantes, exigindo um trabalho imenso para separá-los com a obtenção de espécies relativamente puras, este grupo de elementos foi pouco explorado durante anos e somente em 1907 é que praticamente todos lantanídeos naturais foram conhecidas (ISOLANI, 2005).

Hoje em dia, o universo das aplicações dos lantanídeos é muito abrangente, sendo utilizados como catalisadores, por exemplo, no tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo; na fabricação de lasers, como materiais luminescentes, na fabricação de lâmpadas fluorescentes, como sondas espectroscópicas no estudo de biomoléculas e suas funções; como traçadores nos campos de trabalho em meio ambiente e outras aplicações já estabelecidas para estes elementos, trouxeram para estes um lugar proeminente na ciência e tecnologia modernas (JONES, 1996).

2.4.1. Propriedades dos elementos lantanídeos

As inúmeras aplicações dos lantanídeos são devidas às suas propriedades ímpares, destacando-se entre elas as espectroscópicas e magnéticas, pelas possibilidades que abrem para a análise (JONES, 1996).

As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes; isto é uma consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros possuem em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível 4f (com exceção do lantânio, que não possui nenhum elétron f no seu estado fundamental) por ser esta configuração energeticamente mais favorável. Porém, para os íons trivalentes este efeito desaparece e é observado um aumento regular na configuração $4f^n$ ($n = 1- 14$). A configuração eletrônica desses elementos pode ser resumida em: $[Xe] 4f^n 5s^2 5p^6 5d^{10-1} 6s^2$ e

através desta, pode-se observar que os orbitais 4f estão protegidos do ambiente químico pelos orbitais 5s, 5p e ainda 5d e 6s (ISOLANI, 2005).

Dos estados de oxidação, o trivalente é o mais comum e característico da grande maioria dos compostos de lantanídeos, sendo ainda o mais estável termodinamicamente. Este estado de oxidação (+III) não depende apenas da configuração eletrônica, mas também de um balanço entre as energias de ionização, reticular, de ligação e de solvatação para o caso de soluções. O estado de oxidação (+II), embora notado para todos os elementos nos haletos binários, é pouco comum em solução e em complexos, devido à fácil oxidação para o estado de oxidação (+III). O único lantanídeo no estado de oxidação (+IV) que é suficientemente estável em solução aquosa é o íon Ce^{+4} , podendo ser encontrado neste estado tetravalente em alguns compostos com alto poder oxidante. Térbio, praseodímio e neodímio também são encontrados no estado tetravalente, mas são todos instáveis em solução, podendo ser obtidos somente como sólidos, na forma de fluoretos, ou de óxidos (podem ser não estequiométricos) (LOVELAND, 1989).

Nos compostos com íons trivalentes os orbitais 4f estão localizados na parte interna do átomo e são totalmente protegidos pelos elétrons dos orbitais 5s e 5p, têm extensão radial limitada e não participam das ligações, ocorrendo somente um envolvimento muito pequeno com os orbitais dos ligantes. Devido a isso os íons lantanídeos formam complexos com alto caráter iônico (MOELLER, 1975).

Uma importante característica dos elementos lantanídeos é a ocorrência da contração lantanídica, uma diminuição uniforme no tamanho atômico e iônico com o aumento do número atômico. A principal causa da contração é o efeito eletrostático associado com o aumento da carga nuclear blindada imperfeitamente pelos elétrons 4f. Assim, observa-se uma mudança na química dos íons lantanídeos. Por exemplo, como consequência dessa contração, a basicidade dos elementos decresce ao longo da série e esta diferença de basicidade é responsável pela separação dos mesmos por métodos de fracionamento e pelas pequenas variações nas propriedades desses elementos ao longo da série.

Com relação ao arranjo espacial, os íons Ln^{3+} são diferentes dos outros íons metálicos trivalentes. Como os íons Ln^{3+} são maiores, há um aumento do número de coordenação, que pode variar de 6 a 12 tanto no estado sólido quanto em solução, sendo os números de coordenação 8 e 9 os mais comuns (ISOLANI, 2005).

Os lantanídeos são classificados de acordo com os conceitos de Pearson (1963), como ácidos duros; por isso, coordenam-se preferencialmente com bases duras, especialmente àquelas contendo oxigênio, nitrogênio e enxofre como átomos doadores.

2.5. Complexos e quelatos

Complexo ou composto de coordenação é o composto resultante da combinação de um íon metálico ou uma substância qualquer com um grupo doador de um par de elétrons. Assim sendo, complexos consistem de um único átomo metálico central ou íon (ácido de Lewis), ao qual estão ligados várias moléculas ou ânions (base de Lewis), ou seja, é o produto de uma reação entre um ácido de Lewis e uma base de Lewis.

Os íons ou moléculas ligadas ao átomo metálico por coordenação são denominados ligantes e devem possuir par ou pares de elétrons não compartilhados, para que estabeleçam as ligações. Um ligante pode ser um simples ânion, como por exemplo, Cl^- , F^- , ou moléculas neutras tal como H_2O , NH_3 , ou espécies carregadas, tal como CN^- .

Nos complexos, os ligantes ligam-se ao átomo metálico central por apenas um único ponto, ou seja, uma única ligação para cada ligante-átomo.

Quando um cátion metálico se liga a uma substância que possui dois ou mais grupos doadores de pares de elétrons (grupamentos contendo pares isolados de elétrons), de maneira que se forma uma ou mais estruturas em anel, o composto resultante é chamado “quelato” ou “quelato do metal” e a substância doadora de elétrons é denominada de “agente quelante”. Assim sendo, alguns ligantes podem ser ligados ao átomo metálico central por mais de um ponto de ligação. Os complexos deste tipo são chamados quelatos e os ligantes agentes quelantes ou ligantes de quelação.

É importante salientar que os complexos só podem ser formados com agentes complexantes monodentados. Os quelatos são formados por agentes quelantes bidentados, tridentados, etc., isto é, substâncias possuindo dois, três ou mais grupos doadores de pares de elétrons.

Os complexos e quelatos são formados por quase todos os metais do sistema periódico. Por outro lado, ainda que o número de agentes complexantes ou quelantes conhecidos seja muito grande, os átomos doadores que se combinam com os íons metálicos estão restritos aos elementos não metálicos (N, O, S etc.) (www.Ice.esalq.usb.br).

2.5.1. Teoria das ligações químicas e estrutura dos complexos e quelatos

Em uma molécula ou íon complexo, existe um átomo metálico central que é denominado átomo ou íon central e um determinado número de grupos coordenados ligados ao átomo central que são denominados de ligantes e situados dentro de uma região que se

costuma chamar de “esfera de coordenação”. Ao número de grupamentos doadores que o átomo pode acomodar, convencionou-se chamar de “número ou índice de coordenação” do átomo metálico central. Pode-se admitir que o número de coordenação corresponde ao número de orbitais híbridos e disponíveis para ligações que o átomo central apresenta.

As ligações entre os ligantes e o átomo central, nos íons complexos, são predominantemente coordenadas, ao invés de covalentes, uma vez que os cátions metálicos já são deficientes em elétrons, isto é, têm caráter eletropositivo. Por esta razão, a maioria dos cátions metálicos tende a atrair moléculas polares e íons carregados negativamente, que contenham pares isolados de elétrons. A atração é tão forte que, a não ser os cátions dos elementos dos grupos IA e IIA da classificação periódica, todos os demais se apresentam em solução, na forma de cátions complexos. Isto significa que, em lugar de cátions comuns, aparecem íons complexos formados do cátion metálico e de moléculas do solvente.

A geometria espacial de um complexo é determinada pelo número de ligantes que o mesmo possui, ou seja, o seu número de coordenação. Esta coordenação se refere aos ligantes se coordenarem (ligarem por coordenação) aos metais quando da formação dos complexos. São conhecidos complexos com número de coordenação de 2 até 9, sendo os mais comuns os de número de coordenação 2, 4 e 6 os quais apresentam as seguintes geometrias espaciais: linear (2), tetraédrica (4), quadrada plana (4) e octaédrica (6).

A estrutura cíclica dos quelatos, envolvendo o íon metálico e os ligantes doadores de elétrons, fornece aos citados compostos uma estabilidade muito grande, permitindo, em muitos casos, a titulação direta do cátion metálico com o agente quelante, em presença de um indicador adequado (AYALA, 1994).

O número de agentes quelantes é muito elevado e, para o presente trabalho serão utilizados os seguintes: etilenodiaminotetracético (EDTA), dietilenotriaminopentacético (DTPA), 1,4,7,10-tetraazociclododecano-NN’N”N”’-tetracético (DOTA), ácido 3-tiapentanodióico ($C_4H_6SO_4$) e ácido-3,7-di-tia-nonadióico ($C_7H_{12}S_2O_4$).

O EDTA é um dos agentes quelantes mais importantes, devido a inúmeras utilidades que apresenta, tanto na química analítica, como na indústria e outros ramos da atividade humana. O quelato formado pela união do íon EDTA com um cátion metálico trivalente (La^{+3}) apresentaria a estrutura esquematizada na FIG. 2 a seguir:

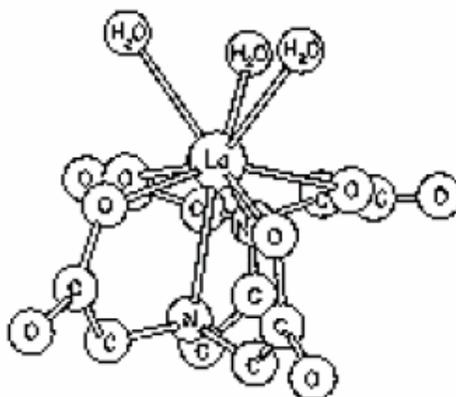


FIGURA 2 - Estrutura do La(EDTA)(H₂O)₃.
Fonte: AYALA, 1994.

2.5.2. Cinética do processo complexante

O processo de formação de um novo complexo, quando outros ligantes são introduzidos, não deve ser considerado como um processo direto de ligação entre o cátion metálico e os ligantes que estão presentes, mas um processo de substituição das moléculas de água (ligantes) do complexo aquoso pelos ligantes mais estáveis.

A substituição de um ligante por outro, junto ao átomo metálico central, pode ocorrer em diferentes velocidades, o que permite classificar os complexos em lábeis, quando a substituição de ligantes ocorre rapidamente, ou inertes, quando a substituição é lenta.

Para ser considerado lábil, a troca de ligantes em um complexo tem que ocorrer em um tempo inferior a 1 minuto, a 25°C e em uma solução 0,1 Molar (por convenção). A maioria dos complexos, incluindo os aquosos é lábil (www.Ice.esalq.usb.br).

2.5.3. Constante de estabilidade de complexos e quelatos

O estudo quantitativo da estabilidade dos complexos e quelatos pode ser feito através do uso da “constante de estabilidade” ou da “constante de formação” desses compostos. A estabilidade dos complexos é determinada pela energia de ligação metal-ligante (M-L).

A ligação que ocorre é caracterizada quantitativamente pelas constantes que descrevem o equilíbrio dos complexos. Para um exemplo geral:



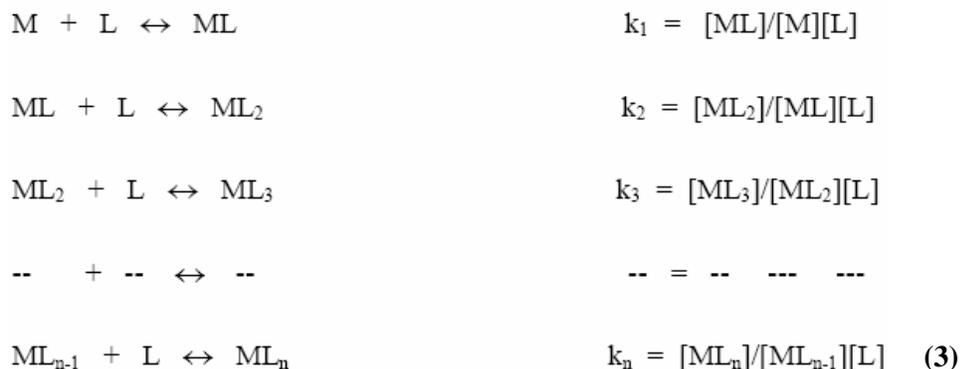
onde, M^{y+} representa o cátion metálico, L o grupamento neutro doador e $[ML_x]^{y+}$ é o íon complexo formado.

A constante de estabilidade absoluta é obtida aplicando-se ao equilíbrio químico, representado pela equação descrita, a lei da ação das massas:

$$K = \frac{[ML_x]^{y+}}{[M^{y+}] [L]^x} \quad (2)$$

Esta constante define a relação entre a concentração do íon complexo do metal e as concentrações dos íons metálicos e dos ligantes livres na solução. Conseqüentemente, quanto maior o valor de K, maior a estabilidade do complexo do metal.

Quando se trata da formação de complexos são envolvidas sucessivas etapas de reação, como no exemplo seguinte:



As constantes k_1, k_2, k_3, k_n , são conhecidas como “constantes de formação parciais” e o produto delas é a “constante de formação absoluta ou total”.

Combinando-se por multiplicação, todas as equações acima, obtém-se:

$$M + nL \leftrightarrow ML_n \quad K = [ML_n]/[M][L]^n \quad (4)$$

ou

$$K = k_1 \cdot k_2 \cdot k_3 \cdot \dots \cdot k_n$$

onde: K = constante de estabilidade ou constante de formação do complexo.
(www.Ice.esalq.usb.br)

2.5.4. Efeito do pH sobre o equilíbrio metal-complexo

Muitos agentes complexantes e quelantes são bases de Lewis (isto é, capazes de doar par de elétrons) e também bases de Brönsted (isto é, capazes de receber prótons) e, conseqüentemente, serão afetados pelas mudanças no pH.

A reação quelatométrica é influenciada pelo pH, porque o agente quelante não se apresenta totalmente na forma do íon quelante livre, ou seja, os íons hidrogênio competem com o íon metálico.

Assim a formação de um complexo pode ser descrita pela equação apresentada abaixo e fundamentada com o auxílio de expressões que resultam no valor da constante de estabilidade aparente, a um determinado pH, como sendo:

$$K_{ef} = \frac{K}{\alpha H} \quad (5)$$

onde K é a constante de estabilidade absoluta e αH é o quociente entre a concentração total do agente quelante não ligado ao metal em determinado pH e a concentração total do agente quelante (www.Ice.esalq.usb.br).

Baseando-se nas características citadas anteriormente, observa-se que a caracterização dos complexos de lantanídeos é de grande importância para que estes possam ser utilizados em estudos ambientais na investigação de transporte em águas subterrâneas. No entanto é relevante garantir que para atuação destes como bons traçadores o ideal é que se comportem como a água e que não haja partição em nenhuma outra fase ou se houver, que esta possa ser quantificada.

Assim, há que se garantir a solubilização do lantanídeo durante todo o seu percurso através dos microcanais e poros do reservatório. Este é o problema central desta aplicação, posto ser enorme a superfície específica disponível para a adsorção dos lantanídeos, que detêm cargas positivas, pelas argilas negativamente carregadas depositadas nas faces internas dos microcanais. Torna-se então mister o emprego de agentes quelantes para blindar os íons lantanídeos (MOREIRA, 2005).

Íons lantanídeos quando complexados com aminopolicarboxilatos têm grande estabilidade e apresentam solubilidade em água (CHOPPIN, 1989).

No caso de transferência entre óleo e água, o coeficiente de partição é definido pela razão entre a concentração da substância na fase orgânica e sua concentração na fase aquosa

em um sistema sob condições de equilíbrio. Quanto maior o coeficiente de partição, maior a afinidade da substância pela fase orgânica e maior a partição (o que não é de interesse para a utilização do complexo como traçadores em reservatórios de petróleo) (MARTINS, 2005).

No caso da partição para um sólido o processo é chamado de sorção (compreendendo adsorção e dessorção). Na adsorção, o composto químico adere à superfície sólida e na absorção, o composto químico entra na matriz do sólido, isto é, difunde-se (e eventualmente reage) no volume sólido, incorporando-se a ele.

A fração do traçador que particiona no líquido orgânico é descrita pelo coeficiente de partição (K_p). A constante K_p , análoga à constante da Lei de Henry, descreve a razão da concentração em cada fase no equilíbrio:

$$K_p = \frac{\left(\frac{\text{massa}_{\text{sólido}}}{\text{massa}_{\text{óleo}}} \right)}{\left(\frac{\text{massa}_{\text{sólido}}}{\text{volume}_{\text{água}}} \right)} = \frac{\text{concentração mássica no óleo}}{\text{concentração volumétrica na água}} = \frac{C_o}{C_w} \quad K_p [=] \frac{\text{mL}}{\text{g}} \quad (6)$$

2.6. Metaloporfirinas

Porfirinas são uma classe de compostos macrocíclicos de ocorrência natural que exercem um papel muito importante no metabolismo de organismos vivos. Esse grupo de macromoléculas é vasto e seus representantes clássicos são os complexos de ferro nas hemoproteínas, os do magnésio nas clorofilas e os de cobalto na vitamina B12. Metaloporfirinas exercem funções essenciais em processos biológicos como a fotossíntese, o transporte e estocagem de oxigênio, o transporte de elétrons e catálise, entre outras (MAKARSKA, 2002; MILGROM, 1997). Prestam-se, *in vitro*, a inúmeras investigações que têm como objetivos principais, compreender os fenômenos biológicos, criar modelos biomiméticos, processar sínteses catalíticas (BIESAGA, 2000).

Groves, em 1979, anunciou o primeiro sistema artificial envolvendo a metaloporfirina FeTPPCl (cloreto de tetrafenilporfirina ferro III) como catalisador em reações de oxidação de ciclo-hexano por PhIO (iodobenzeno) (GROVES, 1979). A partir de então, iniciou-se a procura de novos ligantes porfirínicos, surgindo as sucessivas gerações de porfirinas.

A porfirina é um ligante muito versátil na química de coordenação dada a grande variedade de íons metálicos a que se pode ligar. Uma metaloporfirina é gerada quando um

íon metálico ocupa o centro da cavidade da porfirina, coordenando-se por meio dos dois pares de elétrons aos átomos de nitrogênio da porfirina base livre e substituindo os dois átomos de hidrogênio dos dois nitrogênios pirrólicos (FIG. 3).

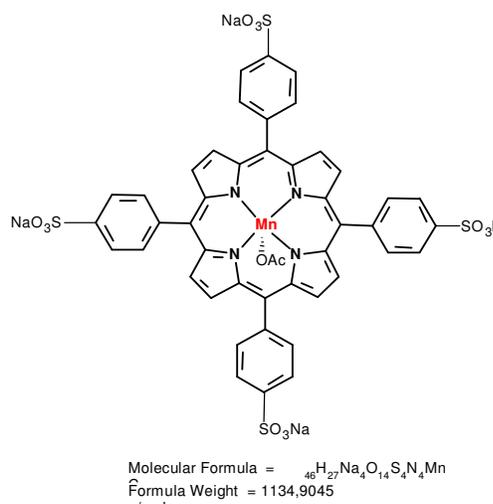


FIGURA 3 - Estrutura de uma metaloporfirina - Mn-porfirina (MnP)

A estrutura das porfirinas é caracterizada por um anel anguloso central. Percorrendo a periferia do anel identificam-se as particularidades estruturais e cadeias laterais que individualizam cada classe de porfirinas, e no centro do anel detecta-se o vazio que se oferece à metalação.

Porfirinas e metaloporfirinas exibem absorções características na região do ultravioleta visível, o que possibilita caracteriza-las por meio da espectroscopia eletrônica de absorção UV-Vis. A absorção molecular na região do ultravioleta e do visível depende da estrutura eletrônica da molécula. A absorção é quantizada e conduz à passagem dos elétrons de orbitais do estado fundamental para orbitais de maior energia em um estado excitado. Os comprimentos de onda dessa região são geralmente expressos em nanômetros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$) (SILVA, 2004).

É possível afirmar que porfirinas são moléculas versáteis cujas propriedades físico-químicas podem ser facilmente ajustadas por substituições nas posições *meso*-arilas ou β -pirrólicas. Assim, além da utilização de metaloporfirinas como catalisadores, vislumbra-se o desenvolvimento de traçadores que possam ser utilizados na exploração de poços de petróleo. Macrociclos porfirínicos podem ser uma alternativa ao desenvolvimento de novos traçadores ativáveis, visto que suas propriedades podem ser quimicamente ajustadas, como

já mencionado e além disso, tem-se a possibilidade de trabalhar com materiais não radioativos, o que implica em maior segurança no processo de análise.

2.7. Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE)

Entre os métodos modernos de análise, a CLAE ou HPLC (High Performance Liquid Chromatography) ocupa um lugar de destaque na análise de traços. É uma técnica multielementar, de alta sensibilidade e aplicável à determinação e quantificação de quase todos os lantanídeos em uma única amostra.

O método padrão de identificação dos lantanídeos por CLAE foi baseado na eluição seqüencial dos íons produzindo-se um gradiente de concentração de solução de eluição (também chamada de “fase móvel”) que transporta os íons da coluna de troca iônica até ao detector UV-Vis.

Quando os íons que estão sendo analisados têm a mesma carga, como é o caso dos lantanídeos, a força iônica da fase móvel é muito importante para a obtenção de sua eluição mais rápida ou mais lenta destes cátions, impondo-se desta maneira uma separação mais eficiente.

Estes cátions de interesse, após saírem da coluna de troca iônica sofrem uma reação de complexação com o Arsenazo III, cujos cátions ligados absorvem em um comprimento de onda fixo.

Nos detectores espectrofotométricos a medida se baseia na absorbância da luz por parte da amostra ao passar através dela qualquer radiação eletromagnética. Este fenômeno normalmente ocorre do ultravioleta até o infravermelho.

A resposta do detector será seletiva porque só serão detectados os compostos que absorvem no comprimento de onda fixado (655 nm) em que o detector está operando.

A reação ocorre dentro de um tubo em forma de espiral que fica dentro do módulo do forno de reação pós-coluna. O grande comprimento deste tubo permite um bom tempo de contato entre os reagentes de modo que todos os íons sejam complexados.

Terminada a reação, o produto será lido pelo detector ultravioleta-visível no comprimento de onda adequado, no caso 655 nm.

O tempo de retenção pode ter uma variação significativa de uma coluna já em atividade para uma coluna nova e este fato reflete na determinação de cátions com tempos de retenção muito próximos (SOUZA, 1999).

2.8. Análise por Injeção em Fluxo

Análise por Injeção em fluxo denominada FIA (*Flow Injection Analysis*), surgiu da necessidade da automação dos procedimentos repetitivos de análise em situações em que se tinha um grande número de amostras (COTA, 1998).

Na atualidade, embora se disponha de uma série de técnicas analíticas que propiciem cada vez mais a obtenção de melhor seletividade e sensibilidade, a realização de algumas operações preliminares à quantificação das espécies de interesse nas diferentes matrizes, como separações e concentrações, ainda se constituem a etapa limitante das determinações. Dentro deste contexto, os sistemas de Análise em Fluxo (AF) têm, a cada dia, destacado interesse em vista, principalmente, da sua versatilidade (PAULO, 2006).

A definição do termo FIA surgiu pioneiramente nos trabalhos de Ruzicka e Hansen (1975):

“Análise por injeção em fluxo é baseada na introdução de uma amostra líquida dentro de um fluido carreador não segmentado constituído por um líquido adequado que se move continuamente até um detetor. A amostra introduzida forma uma zona, que é transportada até o detetor que continuamente registra a absorbância, potencial de eletrodo, ou outro sinal analítico que continuamente muda com a passagem da amostra pela célula de fluxo.”

A aplicação do sistema FIA em análise química proporciona inúmeras vantagens como: análise de um grande número de amostras por unidade de tempo, consumo mínimo de amostra e reagente, melhoria na precisão dos resultados, diminuição dos custos e mão de obra, alta versatilidade, sendo de fácil implantação em sistemas analíticos (COTA, 1998).

A metodologia FIA pode ser adaptada para otimizar o processo de partição de um soluto entre duas fases líquidas imiscíveis, justamente segmentando o fluxo líquido e desta maneira acelerando o atingimento do equilíbrio termodinâmico do processo de partição.

2.8.1. Constituição do Sistema FIA

Os componentes fundamentais para montagem de um sistema do tipo FIA foram descritos por FACCHIN em 1998.

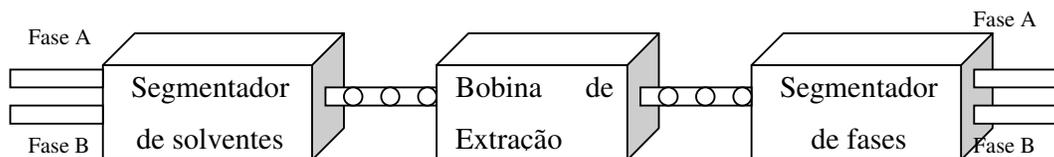


FIGURA 4 - Operações básicas encontradas em extração líquido-líquido por análise em fluxo.

Neste sistema tem-se o:

- Segmentador de solventes, através do qual ocorre a confluência de duas linhas de transmissão, por onde são propelidas as fases orgânica e aquosa, devendo gerar segmentos regulares e alternados das duas fases imiscíveis;
- Bobina de extração, que recebe o fluxo proveniente do segmentador, constituindo o local onde ocorre a transferência das espécies de interesse de uma fase para outra;
- Separador de fases, localizado após a bobina de extração, que reagrupa os segmentos de cada fase, recuperando as fases imiscíveis em linhas de transmissão distintas para posterior detecção.

Um esquema simplificado do arranjo experimental é apresentado, na FIG. 5 a seguir (PAULO, 2006):

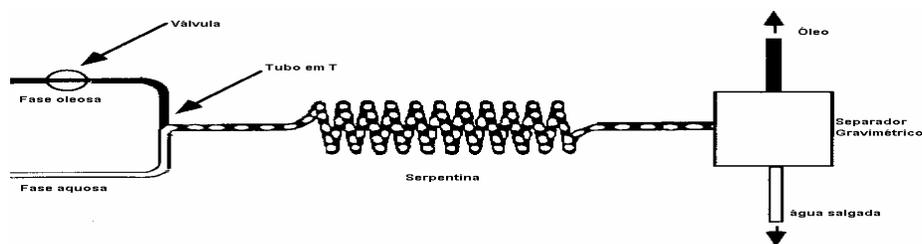


FIGURA 5 - Modelo FIA (ZEMEL,1995)

O método bastante simples consistiu em: duas fases líquidas passam através de um tubo delgado em forma de serpentina. Imediatamente a montante da serpentina os fluxos das fases convergem através de uma junção em forma de “Y”, resultando em segmentos alternados (células), de curto comprimento, de cada fase injetados na serpentina. O percurso espiralado na serpentina cria uma circulação internamente a cada célula que, aliada à elevada superfície de contato criada pela segmentação em células favorece a partição. O arranjo,

constitui, desta forma, um procedimento simples e eficiente para a medida de K_p entre água e óleo.

Segundo MARTINS (2005), em misturadores convencionais por agitação mecânica em batelada, houve um desempenho insatisfatório em relação à promoção da partição dos traçadores, devido à alteração das características reológicas do óleo quando sob agitação, o que justifica a necessidade de utilização de outro método.

2.8.2. Determinação do coeficiente de partição entre água e óleo (K_p)

O coeficiente de partição óleo/fase aquosa (K_p) é calculado para todos os testes resultantes do sistema FIA de acordo com a definição:

$$K_p = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (7)$$

onde C_{org} é a concentração final na fase orgânica e C_{aq} é a concentração final na fase aquosa. A perda de traçador pela fase aquosa é calculada como:

$$Perda = (C_{inicial} \times V_{inicial}) - (C_{aq} \times V_{final}) \quad (8)$$

sendo $V_{inicial}$ e V_{final} os volumes da fase aquosa antes e após a retirada da amostra para contagem. Como esta perda é supostamente toda transferida para a fase orgânica, tem-se:

$$C_{org} = \frac{Perda}{V_{org}} \quad (9)$$

onde V_{org} é o volume da fase orgânica.

2.9. Teste de Bancada em Corpo de Prova

O estudo completo, em laboratório, da potencialidade de utilização de um determinado composto como traçador em reservatórios de petróleo envolve tanto experimentos em batelada (estáticos) quanto em fluxo (dinâmicos), para determinação de

propriedades como estabilidade térmica, química, física e microbiológica, coeficientes de partição (K_d) e características de adsorção (IAEA, 2002).

O teste em corpo de prova é útil para verificar uma possível adsorção do traçador na fase sólida por meio do deslocamento do traçador dissolvido em água através de um meio poroso, simulando-se experimentalmente o comportamento em reservatórios de petróleo e assim obtendo informações sobre a interação entre a solução que contém o traçador e a rocha. O desempenho do traçador é observado, podendo mesmo ser quantificado, comparando-o com um traçador de referência cujo comportamento é praticamente igual ao da água. Este traçador “ideal” consiste numa solução de água tritiada ($^3\text{HHO} + \text{H}_2\text{O}$). (FLORESTA, 2003).

Os componentes fundamentais para montagem de um teste de bancada com corpo de prova está parcialmente representado na FIG. 6, descrita abaixo.

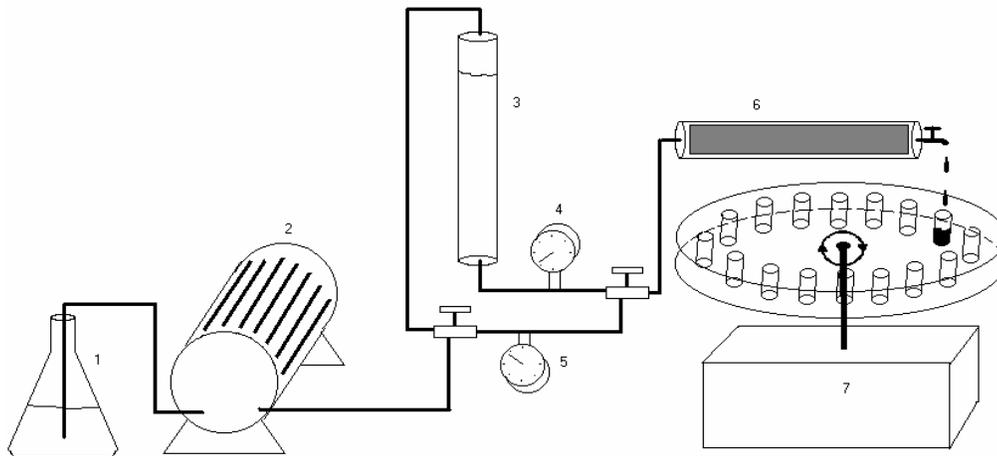


FIGURA 6 - Modelo de teste em corpo de prova: reservatório de água (1), bomba de vazão constante (2), recipiente para armazenamento da solução teste (3), medidores de pressão (4, 5), corpo de prova (6), sistema de coleta de amostras (7).

2.9.1. Determinação do coeficiente de distribuição entre água e rocha (K_d)

O coeficiente de distribuição K_d de um soluto entre as fases líquida e sólida é definido como:

$$K_d = \frac{C_l}{C_s} \quad \left(K_d [=] \frac{mg}{mL} \right) \quad (10)$$

onde C_l é a concentração volumétrica do soluto na fase líquida ($\text{mg}_{\text{sóluto}} / \text{mL}_{\text{líquido}}$) e C_s a concentração mássica na fase sólida ($\text{mg}_{\text{sóluto}} / \text{mg}_{\text{sólido}}$), e é quantificado em função do atraso do traçador em relação à água, utilizando-se a expressão (referência):

$$K_d = \frac{\eta(1-R)}{\rho_B} \quad (11)$$

Onde η é a porosidade da matriz da rocha, ρ_B é a densidade aparente da matriz e R o fator de retardo (relação entre as velocidades do traçador e do líquido).

Deste modo:

$$R = \frac{V_{\text{traçador}}}{V_{\text{líquido}}} = \frac{L/\bar{t}_s}{L/\bar{t}} = \frac{\bar{t}}{\bar{t}_s} \quad (12)$$

Onde V é velocidade superficial dos escoamentos, L é o comprimento do corpo de prova, \bar{t} e \bar{t}_s são os tempos médios de residência do líquido e do traçador sendo testado, respectivamente, medidos pelas respostas do traçador de referência e do traçador pesquisado no teste em corpo de prova.

O valor de \bar{t} está relacionado com o volume de poros por

$$\bar{t} = \frac{\text{Volume poroso}}{\text{Vazão}} \quad (13)$$

Assim, conhecendo-se \bar{t} e \bar{t}_s obtém-se R , e conhecendo-se η , ρ_B e R obtém-se K_d .

2.10. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES)

A Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado surgiu na década de 60 com os trabalhos pioneiros de Greenfield et al (1964) e Fassel e Wendt (1965), mas a partir da década de 80 com o desenvolvimento e aceitação da ICP/AES como técnica analítica, inúmeros trabalhos começaram a surgir na área de determinação dos lantanídeos em variados tipos de amostras.

A ICP/AES é uma técnica de análise multielementar relativamente simples, que apresenta importantes qualidades do ponto de vista analítico como: excelentes limites de

detecção, boa precisão e exatidão e mínimos efeitos de matriz, tendo ao longo dos anos se tornado uma das técnicas analíticas mais versáteis, possibilitando a análise química de diversos materiais. Estes materiais podem ser rochas, minerais, solos, sedimentos, água, ar, plantas e ligas dentre outros, abrangendo áreas como geoquímica, mineralogia, agricultura, ecologia, química, meio ambiente e todo o setor industrial. Com exceção dos gases nobres, do oxigênio e do nitrogênio praticamente todos os outros elementos da tabela periódica podem ser determinados por ICP/AES.

Normalmente, numa análise geológica completa são determinados três grupos diferentes de elementos. No primeiro os elementos chamados maiores na forma de óxidos são determinados: SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , MgO , MnO , TiO_2 , Na_2O , K_2O e P_2O_5 . No segundo grupo temos os elementos traços como Ba, Sr, Cr, Ni, V, Cu, Zn, Zr, Y, Nb e outros. E por último o terceiro grupo composto pelos lantanídeos que formam uma categoria de elementos de grande importância do ponto de vista geoquímico. Como, em média, são feitas de 30 a 40 determinações numa análise geológica, justifica-se a necessidade de utilização de uma técnica versátil com capacidade de análise multielementar numa ampla faixa de concentrações.

As duas formas básicas nas quais podemos analisar os lantanídeos por ICP/AES são: análise direta e análise após separação e/ou pré-concentração.

A análise direta só é possível quando se está analisando minerais, minérios ou ligas de lantanídeos onde os teores são elevados. Devido ao efeito de matriz e os baixos teores de lantanídeos em rochas é necessário um tratamento prévio na amostra com o objetivo de se eliminar os elementos interferentes e/ou pré-concentrar a amostra (COTA, 1998).

2.11. Análise por Ativação Neutrônica

A Análise por Ativação Neutrônica (AAN) é uma técnica analítica para análise elementar baseada na indução de radioatividade via bombardeio das amostras por um fluxo de nêutrons e posterior medida da radioatividade, o que permite a determinação de elementos qualitativa e quantitativamente, sendo sua eficiência maior quando utilizada para análise de traços de elementos. Para aplicação da ativação neutrônica é necessário uma fonte de nêutrons como um reator nuclear (onde os núclídeos são ativados), detectores com alta capacidade de resolução (detectores de estado sólido, como Ge (intrínseco), contador multicanal, eletrônica apropriada, sistema de armazenamento de dados e blindagem para diminuição da radiação de fundo.

Dos vários tipos de radiações que podem ser emitidas pelas amostras irradiadas, a que possibilita selecionar e determinar simultaneamente os elementos presentes na amostra é a radiação gama. Entre as vantagens da técnica destacam-se a variedade de amostras analisáveis, a capacidade de análise multielementar pois 70% dos elementos da Tabela Periódica são passíveis de serem analisados, a sensibilidade e a seletividade (SABINO, 1998).

A Análise por Ativação Neutrônica tem dois parâmetros a ser levados em conta que são a seção de choque do nuclídeo alvo e o fluxo de nêutrons que induz a reação nuclear, sendo a atividade induzida diretamente proporcional a ambos. Para que um elemento seja determinado por esta técnica é necessário que ele possua seção de choque adequada à ativação e o fluxo de nêutrons seja suficientemente intenso (KOCH, 1960). Um terceiro parâmetro, a meia-vida do radionuclídeo formado determina, influi no tempo de irradiação necessário para, sob um determinado fluxo, obter-se uma atividade adequada para a contagem.

A seção de choque representa a probabilidade de um projétil atingir um núcleo atômico e assim iniciar a reação nuclear:

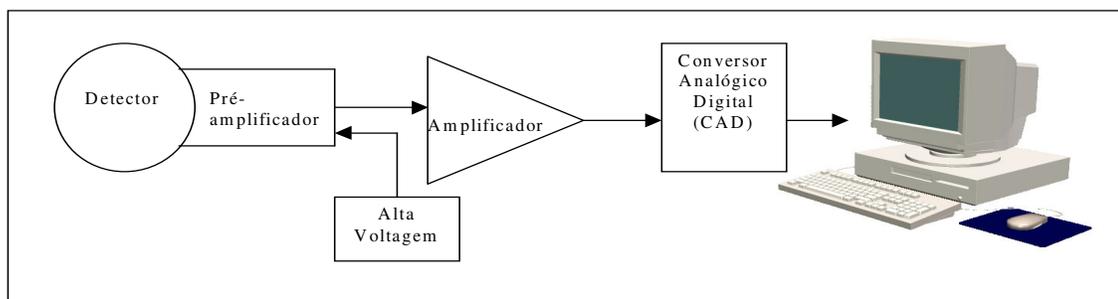


FIGURA 7 - Representação esquemática de um espectrômetro gama.

Para a análise, as amostras são ativadas juntamente com padrões do elemento de interesse, uma vez que o número de contagens obtidas é diretamente proporcional a quantidade de material radioativo presente na amostra.

Alternativamente pode-se usar o método K_0 (MENEZES, 2003), que estima a concentração com base nos parâmetros do reator e monitor de fluxo de nêutrons, dispensando o uso de padrões, que nem sempre são disponíveis.

Durante a espectrometria gama, a radiação gama interage com o detetor e esta interação é convertida em pulsos elétricos sendo posteriormente amplificados e separados pelo analisador multicanal. Os dados são então armazenados e o resultado é dado em

contagem por canal, gerando um espectro. A radiação gama incidente é característica de cada emissor e a contagem obtida é proporcional a atividade do emissor (analito) na amostra.

Os lantanídeos foram selecionados como traçadores ativáveis devido às suas características nucleares adequadas para ativação por meias-vidas, seções de choque e emissões gama. Especificamente serão investigados o lantânio (La), európio (Eu) e disprósio (Dy). A fonte de nêutrons utilizada é o reator de pesquisa TRIGA MARK I, PR-R1 do CDTN/CNEN.

3. OBJETIVOS

No presente trabalho investigou-se a complexação de lantanídeos (La, Eu e Dy) com ligantes ácidos aminopolicarboxílicos - EDTA²⁻ (**I_a**), DTPA (**I_b**) e tia-dicarboxílicos - C₄H₆SO₄ (**II_a**), C₇H₁₂S₂O₄ (**II_b**). A técnica de Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (CLAE) foi utilizada para investigação da melhor metodologia sintética visando a obtenção dos complexos de lantanídeos em melhor rendimento (através da medida da relação Ln livre/Ln complexado). Após a escolha da melhor rota sintética por CLAE, esta metodologia analítica foi aplicada para a efetiva síntese dos complexos formados entre os ligantes **I_a**, **I_b**, **II_a** e **II_b** com os três lantanídeos (La, Eu e Dy). Os critérios de solubilidade dos complexos formados foram definidos para a escolha dos complexos mais promissores como traçadores. As técnicas de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES) e de Análise por Ativação Neutrônica (AAN) foram usadas para determinação da análise elementar do lantanídeo presente no complexo.

A caracterização espectroscópica dos complexos obtidos foi efetuada pelas técnicas espectrométricas de Ressonância Magnética Nuclear (¹H e ¹³C), Infravermelho (IV).

Além da quantificação do rendimento e caracterização dos complexos de lantanídeos, o objetivo de desenvolver traçadores ativáveis requereu que fossem feitos testes que verificassem uma possível partição de seus complexos com a fase orgânica e/ou sólida do aquífero, pela metodologia da Análise por Injeção em Fluxo (“Flow Injection Analysis” – FIA) e Testes em corpos de prova. Os dois métodos analíticos alternativos aplicados para determinação da concentração final do traçador foram a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES) e a Análise por Ativação Neutrônica (AAN). Esta última é particularmente interessante devido às suas altas sensibilidades de detecção dos lantanídeos, fornecendo limites de detecção baixos. Também foi utilizada a

espectrometria de absorção na região do UV-Vis para a determinação da concentração final do traçador para o caso da Mn-porfirina.

A possibilidade do emprego de outros radioisótopos da série dos lantanídeos como traçadores foi considerada nesta pesquisa, contudo a necessidade de focar os objetivos limitaram os testes ao lantânio (La), európio (Eu) e disprósio (Dy), com os ligantes ácidos **I_a**, **I_b**, **II_a** e **II_b**.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Vidrarias, equipamentos, reagentes e soluções.

No trabalho experimental foram utilizados os itens abaixo listados.

- Ácidos aminopolicarboxílicos - EDTA²⁻ (**I_a**), DTPA (**I_b**) e tia-dicarboxílicos - C₄H₆SO₄ (**II_a**), C₇H₁₂S₂O₄ (**II_b**).
- Água destilada e deionizada.
- Aquecedor - Agitador magnético Fisatom – Modelo 753^a
- Balança Analítica Mettler Toledo/AG245.
- Balões volumétricos 5ml, 10ml, 100 ml e 250ml.
- Barras Magnéticas.
- Bastões de vidro.
- Béqueres de 50 ml, 100ml e 250ml.
- Bicarbonato de Sódio P.A. 99%
- EDTA dissódico 99% - Acrós Organics.
- DTPA 98% - Fluka Chemika.
- Erlemeyer.
- Estufa de secagem e esterilização – Modelo 315 SE.
- Etanol P.A. 95%.
- Funil de decantação 250ml.
- Padrões de lantânio (La), európio (Eu) e disprósio (Dy) – GFS Chemicals, 1000 mg/L, ICP STO, IN < 5 HNO₃.
- Papel indicador universal MERCK.
- Petróleo coletado no campo de Cassarongongo.

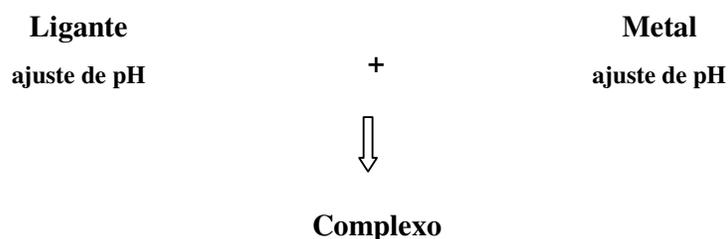
Método B

Foram pesados separadamente e em triplicata 0,2 g de (I_a), (I_b), (II_a) e (II_b) em béqueres de 100 mL e a cada um adicionou-se 90 mL de água destilada. As soluções foram deixadas sob agitação magnética por 24 horas à temperatura ambiente e em seguida elevou-se o pH das soluções, com uma solução de bicarbonato de sódio, para valores entre 7 e 8.

Prepararam-se separadamente soluções de lantânio, európio e disprosio, adicionando 1 mL da solução intermediária (100 ppm) em béqueres de 100 mL e em seguida elevou-se o pH destas soluções, com uma solução de bicarbonato de sódio, para valores entre 7 e 8.

As soluções dos metais foram adicionadas às soluções de ligante e o pH das mesmas foi verificado. Por fim, cada solução foi aferida para balões de 250 mL, sendo concentração teórica do lantanídeo complexado de 0,4 ppm.

O método B está representado de acordo com o esquema abaixo:



Método C

Complexação de Ln-Ligante partindo de um óxido de lantanídeo e posterior adição de ligantes na proporção 1:2 Me-Ligante, segundo Chung (2003).

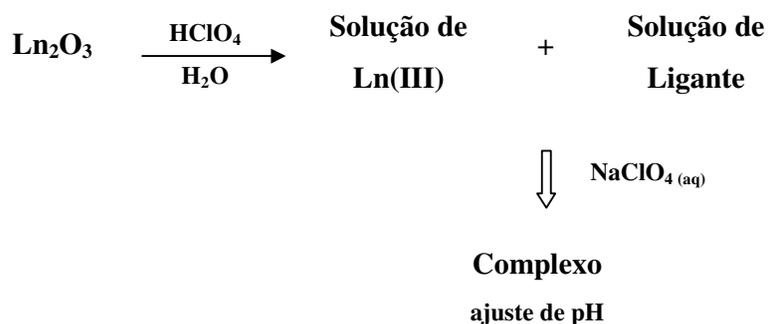
Uma solução estoque de Ln (III) 0,01M foi preparada, dissolvendo-se precisa quantidade de Ln₂O₃ em ácido perclórico e água deionizada.

Soluções estoques dos ligantes (I_a), (I_b), (II_a) e (II_b) foram preparadas, dissolvendo-se quantidades estequiométricas em água deionizada.

Foram misturados 50 mL da solução estoque de Ln(III) e 100 mL da solução estoque de ligante e diluindo-se com 50 mL de solução de NaClO₄ 0,1M.

O pH foi ajustado para valores entre 7 e 8 com NaOH e as soluções foram aferidas para 250 mL.

O método C está representado de acordo com o esquema abaixo:



Método D

Complexação de Ln-Ligante partindo de um óxido de lantanídeo e posterior adição de ligantes, segundo Ayala (1994):

As preparações foram realizadas seguindo os seguintes passos:

a) Preparação do sal de lantanídeo

- Cálculo da quantidade necessária de óxido de lantanídeo para a complexação.
- Preparação da solução de ácido clorídrico 37% na proporção 1:1.
- Adição do óxido de lantanídeo em um béquer e neste 10 mL de água destilada. Houve a formação de suspensão e esta foi deixada sob aquecimento a 100 °C e agitação magnética.
- A cada 5 minutos foi adicionada 1 gota da solução de ácido clorídrico preparada durante aproximadamente 1 hora até a total solubilização do óxido (esta solubilização refere-se à formação do cloreto de lantanídeo a partir do óxido de lantanídeo).
- Após a solubilização, o béquer foi colocado diretamente na chapa de aquecimento e levou-se à quase secura (neste ponto a solução de cloreto de lantanídeo está com valores de pH entre 1 e 2).
- Ajuste do pH da solução formada lavando-a com 10 ml de água destilada e levando-a à quase secura. Esta etapa do procedimento foi repetida de cinco a sete vezes até que o pH da solução ficasse entre 6 e 7.
- Uma vez acertado o pH da solução, 10 ml de água destilada foram adicionados à solução e por fim deixou-se esta esfriar à temperatura ambiente.

b) Preparação da solução de ligante

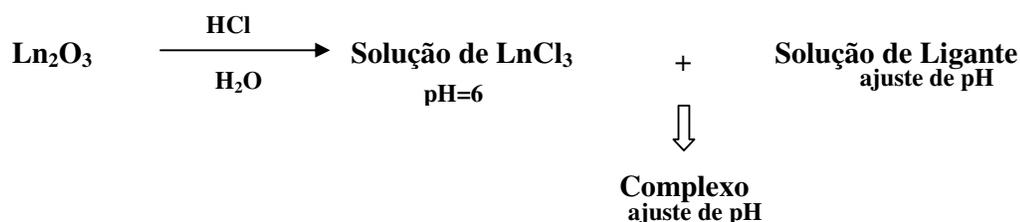
- Determinada quantidade de cada ligante (**I_a**, **I_b**, **II_a** e **II_b**) a ser utilizado foi calculada na formação do complexo de lantanídeo.

- Os ligantes foram solubilizados com adição de água destilada (para cada ligante, uma quantidade de água destilada de acordo com sua solubilidade) e por fim o pH foi ajustado para valores entre 7 e 8.

c) Preparação dos complexos:

Ao béquer contendo a solução contendo cloreto de lantanídeo (à temperatura ambiente) foi adicionada lentamente a solução do ligante deixando em seguida a solução formada sob agitação magnética durante 2 horas e após este procedimento em repouso por 24 horas. Por fim as soluções foram aferidas para 250 mL.

O método D está representado de acordo com o esquema abaixo:



4.3. Condições de análises

4.3.1. Cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)

A quantificação do íon não complexado foi determinada por metodologia desenvolvida no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN) (SOUZA, 1999) para identificação dos lantanídeos em cromatografia de troca iônica.

Foi utilizado o equipamento Shimadzu, modelo LC-10 com detector UV-Vis e as condições de análise conforme as especificações a seguir:

- Fase móvel: solução de ácido α -hidroxiisobutírico (0,045 mol/L e pH 4,4 NaOH; 0,25 mol/L e pH 4,4 NH₄OH).
- Fluxo da fase móvel: 1,0 mL/min.

- Coluna: Shim-pack IC-C1, coluna com suporte trocador de cátions de poliestireno-divinilbenzeno incorporada com um ácido sulfônico como grupo funcional. Eficiência: 6.000N.
- Reagente: Arsenazo III 0,2 mM (pH 2,9-NaOH)
- Fluxo do reagente: 0,3 mL/min.
- Detector: SPD-10AV - Detector espectrofotométrico utilizando comprimento de onda de 655 nm.

A capacidade de resolução do método ficou patenteada em testes com padrões de lantanídeos, conforme mostra o cromatograma da FIG. 8 (SOUZA, 1999).

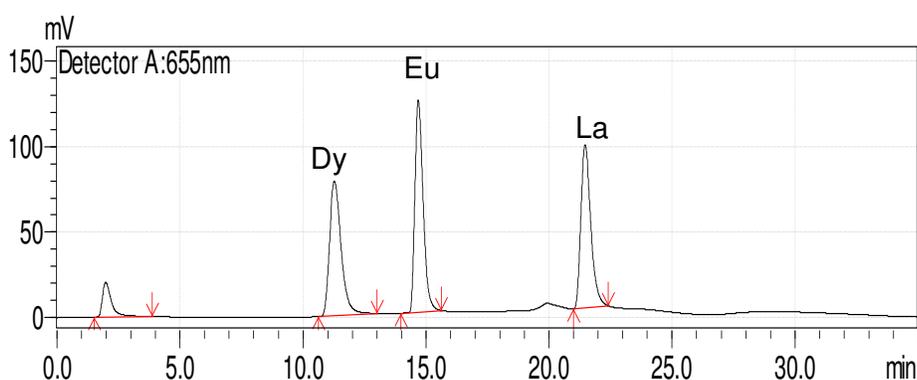


FIGURA 8 - Cromatograma de um padrão misto de La, Eu e Dy (1 mg. L^{-1})

4.3.2. Espectrometria ao Infravermelho (IV)

Após a evaporação da amostra até a secura obteve-se um precipitado branco. Misturou-se uma quantidade deste precipitado pulverizado a brometo de potássio em pó altamente purificado e seco. Depois a mistura foi submetida a uma pressão de 10 toneladas a fim de produzir um disco ou pastilha homogênea e transparente. Esta pastilha foi inserida em um suporte especial do espectrofotômetro para se fazer a análise.

As análises foram realizadas no Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e tem suas condições descritas abaixo:

- Espectrofotômetro interferométrico Mattson Instruments Galaxy 3000 1 do Departamento de Química da UFMG.
- Faixa de $400 \text{ a } 4000 \text{ cm}^{-1}$.
- Os espectros foram obtidos de amostras na forma de pastilhas de KBr, para sólidos.

4.3.3. Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono-13 (RMN de ^{13}C)

As análises foram realizadas no Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e tem suas condições descritas abaixo:

- Espectrofotômetro Bruker 200 MHz.
- Deslocamentos químicos (δ) são relatados em partes por milhão em relação ao tetrametilsilano (TMS), usado como padrão interno.
- Os solventes utilizados foram a água deuterada, o deuteroclorofórmio (CDCl_3) e o dimetilsulfóxido(DMSO).

4.3.4. Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES)

As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN) utilizando um equipamento seqüencial da marca SPECTROFLAME modelo FMV 03. A amostra na forma líquida é introduzida no equipamento através de uma bomba peristáltica até o nebulizador que transforma a amostra em aerosol. A amostra na forma de aerosol chega a tocha do equipamento onde ocorrem os processos de vaporização, atomização, excitação e emissão dos elementos constituintes da amostra através da fonte de plasma de argônio que atinge temperaturas entre 6000-12000 graus Kelvin. Um monocromador separa e analisa todos os comprimentos de onda dos elementos presentes gerando um espectro que é registrado no computador. Para análise quantitativa uma curva de calibração multielementar é preparada.

Condições de análise:

- Equipamento seqüencial SPECTROFLAME - Modelo FMV 03.
- Fonte de plasma de argônio (6000-12000 °K).
- Monocromador separa e analisa todos os comprimentos de onda dos elementos presentes gerando um espectro que é registrado no software adequado.
- Parâmetros operacionais do ICP/AES para determinação dos lantanídeos: Nebulizador Meinhard, fluxo de gás auxiliar 0,5L/min, fluxo de gás de resfriamento

14 L/min, Fluxo de amostra 2mL/min, pressão 2,4 bar, potência do Gerador de RF 1,2 KW.

- Linhas analíticas dos lantanídeos (λ): Eu 381,97nm, Dy 353,17nm, La 398,85nm.

4.3.5. Análise por Ativação Neutrônica (AAN)

As análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN) e tem suas condições descritas abaixo:

- Reator Nuclear TRIGA MARK I IPR-R1 (fluxo de nêutrons = $6,6 \times 10^{11}$ n/cm².s a 100 KW na mesa giratória).
- Detetor de germânio de alta pureza (HPGe) – Modelo GC5019.
- Analisador de espectro digital – Modelo DAS 2000/A.
- Software CANBERRA, Genie – 2000 Basic Spectroscopy (Standalone) V1.4 e Alpha Analysis V1.4.
- Software EG & G Ortec, MaestroTM II A64-BI V1.40.
- Detetor HPGe – CANBERRA modelo GC1518.

4.3.6. Análise UV-VIS para a metaloporfirina MnP

A MnP hidrossolúvel foi sintetizada pelo grupo de pesquisa de Síntese e Atividade Catalítica de Metaloporfirinas (Mn e Fe) Octosubstituídas, do Departamento de Química (DQ) da Universidade Federal de Minas Gerais (UFMG) e as análises foram realizadas no Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear (CDTN/CNEN) de acordo com as condições descritas abaixo:

- Espectrômetro UV/VIS Perkin Elmer – Modelo Lambda 20.
- Leitura do espectro na região de 400 a 500 nm.

Para as Mn-porfirinas não houve necessidade da quantificação do rendimento, pois a síntese destes complexos garante 100% de rendimento no sólido obtido; bastou então solubilizá-las, realizar os testes de partição e analisá-las por espectrometria UV-Vis (SILVA, 2004).

Apesar desta resposta positiva em relação ao rendimento definido, a utilização do Mn não se adequa às características de um traçador ativável. Contudo, os testes com a Mn-porfirina foram realizados como um estágio de pré-avaliação para posteriores trabalhos de complexação com lantanídeos visando empregar a porfirina como uma alternativa no desenvolvimento de novos traçadores ativáveis.

4.4. Testes de partição

Nos testes de partição, foi utilizado o traçador candidato mais bem avaliado (método B) presente na fase aquosa.

4.4.1. Sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA)

Para realização dos testes de partição implementou-se, neste trabalho, um sistema de análise por injeção em fluxo (FIA) para realizar medidas de coeficientes de partição (K_p) de um soluto (traçador) entre duas fases líquidas imiscíveis. De acordo com o levantamento bibliográfico realizado, foi possível propor e desenvolver um projeto para montagem de um sistema do tipo FIA (Análise por Injeção em Fluxo) para realização de medidas do coeficiente de partição dos complexos de lantanídeos, que é mostrado no esquema inicialmente proposto para montagem deste sistema (PAULO, 2006) (FIG. 9).

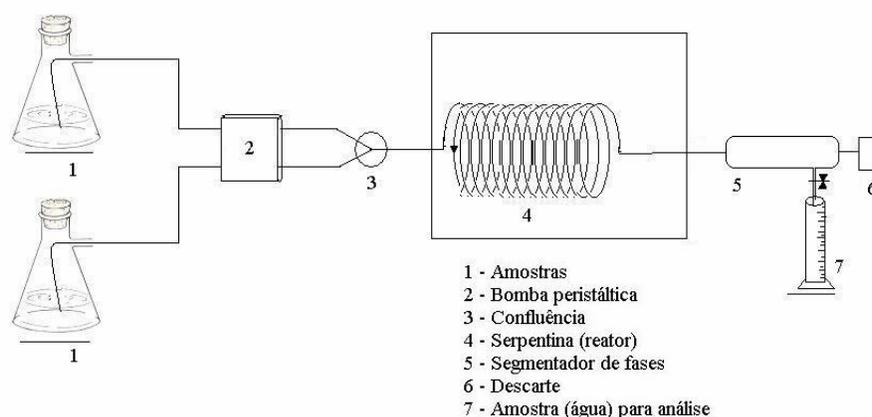


FIGURA 9 - Sistema esquemático modificado para montagem do F.I.A.

No sistema FIA rapidamente obteve-se o equilíbrio de sua distribuição entre as duas fases, sem que ocorresse alteração das características do óleo (FIG. 10).



FIGURA 10 - Sistema FIA

Após o equilíbrio, as duas fases foram separadas gravimetricamente (FIG. 11) e as concentrações iniciais e finais do traçador nas amostras de água foram determinadas por Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES) e Análise por Ativação Neutrônica (AAN).



FIGURA 11 - Separação gravimétrica – Sistema FIA.

4.4.2. Teste de Bancada em Corpo de Prova

A aparelhagem utilizada (FIG. 12) para os testes em corpo de prova é a mesma de testes convencionais de deslocamento em meio poroso (CENPES, 1995).



FIGURA 12 - Foto da montagem parcial do sistema para teste de deslocamento em meio poroso.

Como material do corpo de prova (que simula a formação do reservatório) utiliza-se uma amostra de rocha característica de reservatórios de petróleo (arenito) que no presente trabalho é o arenito denominado “Botucatu”. Esta amostra foi torneada em uma peça cilíndrica e encapsulada dentro de um revestimento de resina epóxi, atravessado nas suas duas bases por tubos de aço inox de pequeno diâmetro que introduzem e drenam a solução de traçador. O escoamento da solução contendo o traçador através do corpo de prova foi promovido por bombas de deslocamento positivo, capazes de vencer elevadas perdas de carga.

O corpo de prova é um modelo físico reduzido do reservatório, podendo ser constituído de uma amostra da rocha do reservatório a ser estudado, ou de uma rocha com características mineralógicas e físicas (hidráulicas) similares e pode ser construído de duas maneiras distintas (IAEA, 2002):

- Tipo 1: preenchendo, com rocha triturada, uma coluna cromatográfica de comprimento determinado;

- Tipo 2: tratando e encapsulando, em um revestimento impermeável, uma amostra de geometria cilíndrica da rocha (FIG. 13)

O corpo de prova tem geralmente uma geometria cilíndrica, sendo em cada extremidade inserido tubos de pequeno diâmetro, por onde as soluções são introduzidas e drenadas. Antes de serem utilizados, eles são saturados com fluidos representativos da água de produção.

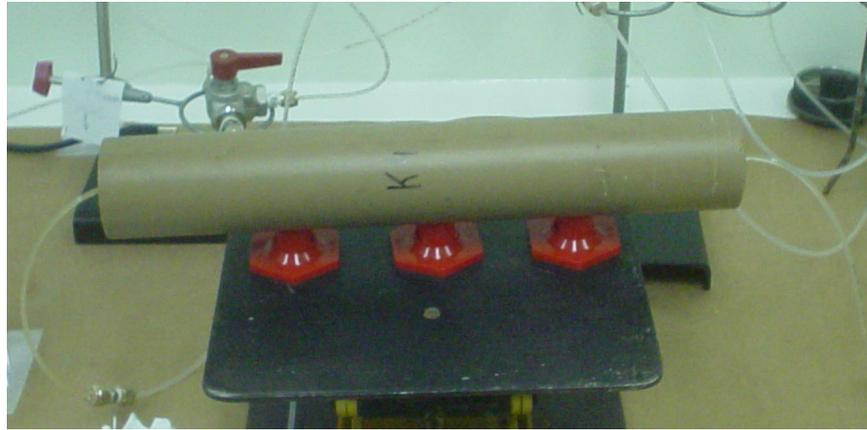


FIGURA 13 - Foto do corpo de prova, produzido no Laboratório de escoamento em meios porosos do Departamento de Engenharia Mecânica da UNICAMP

O corpo de prova A2 existente no laboratório e que foi utilizado para os testes foi produzido pelo Laboratório de Escoamento em Meios Porosos do Departamento de Engenharia Mecânica da UNICAMP. A amostra de arenito, é mostrada na FIG. 14. O fabricante forneceu-a saturada com solução de cloreto de sódio de concentração igual a 50g/L. A TAB. 2 mostra as outras propriedades dos corpos de prova utilizados no laboratório.



FIGURA 14 - Foto de uma amostra de rocha com a qual são construídos corpos de prova do Tipo 2.

TABELA 2 - Propriedades dos corpos de prova adquiridos da UNICAMP

	Comprimento (cm)	Diâmetro (mm)	Vol. total (cm ³)	Vol. poroso (cm ³)	Permeabilidade - N ₂ (mD)	Permeabilidade - água (mD)
A1	22,7	37,5	250,59	60,4	62,5	17
A2	24,7	37,2	268,32	64,2	633	598
A3	22,8	37,1	246,35	73,4	3606	3253

Análise mineralógica, das rochas dos corpos de prova do Tipo 2 foi feita neste trabalho com objetivo de se estudar as possíveis interações dos traçadores injetados nos testes de partição caso estes resultem em um coeficiente de partição positivo.

O teste iniciou com o bombeamento de água através do corpo de prova a uma vazão constante de 60 mL/h.

Uma válvula de 3 vias permite comutar o fluxo de entrada entre dois vasos, um contendo água e o outro a solução do composto a ser estudado juntamente com um traçador de referência (MOREIRA, 2005).

Todos os testes foram efetuados com o mesmo regime de vazões. Após 1 Vp a válvula foi acionada, substituindo o fluxo de água por solução de traçador durante 3 Vp's e novamente acionado 1Vp com água, permanecendo assim até que toda a solução de traçador tivesse sido varrida para fora do corpo de prova. As amostras são coletadas à saída do mesmo, e os compostos de interesse foram dosados.

Em função da elevada perda de carga utilizou-se uma bomba de deslocamento positivo modelo PU-2086 plus fabricada pela Jasco (FIG. 15), que pode funcionar tanto com fluxo quanto com pressão constante. Sua vazão máxima chega a 20 mL/min e a pressão máxima a 20 MPa.



FIGURA 15 - Foto da bomba PU-2086 plus da Jasco.

O sistema de injeção de fluidos é constituído pela bomba funcionando a vazão constante, vasos de transferência capazes de serem serialmente interligados contendo os fluidos a serem injetados e válvulas de três vias para seleção dos mesmos. A solução bombeada empurra o óleo, que por sua vez empurra a solução contida no vaso seguinte, funcionando como um pistão através dos vasos de transferência (FIG. 16), que são cilindros de acrílico, capazes de comportar 800 mL. O primeiro vaso fica cheio de óleo mineral, com sua entrada conectada à saída da bomba e sua saída à válvula de três vias.



FIGURA 16 - Foto dos vasos de transferência

No início do teste a válvula de três vias dirige o fluxo de saída do primeiro vaso diretamente para o corpo de prova, que é então varrido por um fluxo de água correspondente a 1 Vp. Em seguida a válvula é acionada dirigindo a saída do primeiro vaso para o segundo e terceiro vasos em série, e da saída deste para o corpo de prova. A solução com o traçador, previamente depositada na parte inferior do terceiro vaso, passa então a inundar o corpo de prova com três 3 Vp. O fluxo é então revertido ao itinerário inicial e assim permanece por mais 1 Vp.

Durante os testes de bancada, amostras são coletadas, para posterior análise, na saída do corpo de prova por um amostrador automático modelo U-200 fabricado pela Eldex (FIG. 17), programável tanto para tempo como para número de gotas. Este último tipo de programação facilita referenciar as amostras às frações de volume poroso do corpo de prova, que são a unidade da variável independente normalmente utilizadas nos testes, tanto em laboratório como em campo.



FIGURA 17 - Foto frontal do amostrador automático

O amostrador tem capacidade para 200 frascos graduados de 15 mL. Estes frascos contêm tampas, para o caso em que seja necessário estocar as alíquotas durante algum tempo antes de serem analisadas. Os testes foram realizados à temperatura ambiente.

A diferença de pressão entre a saída e a entrada do corpo de prova foi monitorada durante todos os testes por meio de um sensor de pressão modelo EJA 110 da Yokogawa (FIG. 18) conectado em paralelo ao corpo de prova. Esses valores são úteis para avaliar a hidrodinâmica do fluido dentro do corpo de prova.

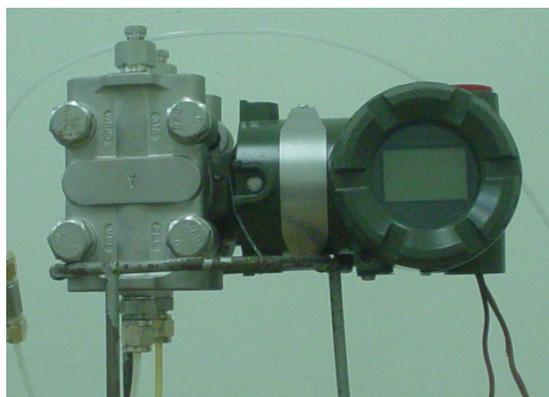


FIGURA 18 - Foto do sensor de pressão EJA 110 da Yokogawa

As válvulas, tubos, mangueiras e conexões utilizadas na montagem do sistema são da marca Detroit.

TABELA 3 - Especificações das válvulas, tubos, mangueiras e conexões utilizadas na montagem

Item	Material	Diâmetro	Pressão de trabalho (psi)	Faixa de temperatura (°C)	Espessura da parede (mm)
Mangueira	polietileno	1/8"	125	-60 a 121	0,58
Tubo	aço inox	1/8"	8500	-	0,71
Válvula de esfera 3 vias	aço inox	1/8"	1000	-	-
Válvula de agulha	aço inox	1/8"	6500	-	-

Segundo Martins (2005), em testes anteriores, em arenito Berea e sem complexante, houve ocorrência de adsorção dos traçadores La^{3+} e Eu^{3+} nas superfícies internas dos poros do corpo de prova seguida de dessorção.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo será dividido em cinco partes: 1) avaliação da metodologia de complexação de quelantes nitrogenados e sulfurados com os lantanídeos La, Eu e Dy por CLAE; 2) determinação indireta da solubilidade dos complexos estudados por ICP/AES e AAN; 3) isolamento e caracterização espectrométrica dos complexos mais solúveis por Espectrometria de Infravermelho e Espectrometria de RMN (^1H e ^{13}C); 4) aplicação dos complexos caracterizados em testes de partição (FIA e testes de bancada em corpo de prova) para determinação do coeficiente de partição; 5) avaliação preliminar do uso de metaloporfirinas tipo MnP como possíveis traçadores.

5.1. Análise da metodologia sintética de complexação de ligantes tio- e azo-carboxílicos - EDTA²⁻ (**I_a**), DTPA (**I_b**), C₄H₆SO₄ (**II_a**) e C₇H₁₂S₂O₄ (**II_b**) com os lantanídeos lantânio, európio e disprósio.

Visando um estudo sistemático, informatizado, prático e rápido de complexação entre os ligantes (**I_a**), (**I_b**), (**II_a**) e (**II_b**) e os lantanídeos (La, Eu e Dy), escolheu-se o tipo de técnica de CLAE para avaliação da concentração relativa Ln livre/Ln complexado.

Os teores de lantanídeos livres foram quantificados e determinados em um gradiente de eluição após uma reação de complexação pós-coluna com arsenazo III, o que gera absorvidade alta e específica e detecção espectrofotométrica de acordo com a TAB. 4 que é referente às metodologias A, B, C e D já descritas.

TABELA 4 - Porcentagem de lantanídeo livre em solução aquosa.

Complexo	Método A ^a	Método B ^b	Método C ^c	Método D ^d
La- I _a	<LQ [*]	<LQ	95%	87,9%
Eu- I _a	<LQ	<LQ	<LQ	100%
Dy- I _a	<LQ	<LQ	<LQ	100%
La- I _b	<LQ	<LQ	83%	100%
Eu- I _b	<LQ	<LQ	2,7%	-
Dy- I _b	<LQ	<LQ	<LQ	-
La- II _a	25%	<LQ	52%	81%
Eu- II _a	<LQ	<LQ	8,5%	73%
Dy- II _a	<LQ	<LQ	<LQ	-
La- II _b	<LQ	<LQ	44%	68%
Eu- II _b	20%	<LQ	3,3%	-
Dy- II _b	<LQ	<LQ	<LQ	-

^a informação pessoal, ^b informação pessoal, ^c CHUNG,2003, ^d AYALA, 1994.

* LQ = limite de quantificação.

As análises foram realizadas com tampão de ácido α -hidroxiisobutírico como eluente, utilizando-se coluna de troca catiônica.

As metodologias A e B são quase idênticas, sendo que no método A elevação de pH é efetuada só ao final e na B esta mudança de pH é efetuada antes da mistura entre as soluções dos ligante e os lantanídeos. De fato, o método B mostrou melhores resultados, pois observou-se a menor concentração de lantanídeo livre, o que é atribuído à total formação do quelante carboxilato do ligante antes da complexação ocorrer.

Apesar de descrito na literatura, a metodologia de Chung foi efetuada para samário e não se mostrou satisfatória para os lantanídeos investigados neste trabalho, pois a concentração de lantanídeo livre é alta na maior parte dos casos. A metodologia de Ayala também não se apresentou satisfatória para a complexação desejada. Cabe ressaltar que os

métodos de Chung e de Ayala partiram dos óxidos de lantanídeo e os métodos A e B estudados neste trabalho partiu dos nitratos de lantanídeos comerciais.

O disprosío apresentou melhores resultados de complexação seguido do európio e do lantânio, nesta ordem. A metodologia B foi então selecionada para os testes de partição devido ao fato dos lantanídeos se apresentarem cerca de 100% na forma de complexos, ou seja, resultar na menor quantidade de cátions de lantanídeos livres em solução.

5.2. Determinação indireta da solubilidade dos complexos do método B

Após a escolha do método de complexação, a porcentagem de lantanídeos complexados dissolvidos em água foi determinada utilizando as metodologias de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES) e Análise por Ativação Neutrônica (AAN) (TAB. 5).

TABELA 5 - Concentração de lantanídeo obtida por complexação de ligantes (I_a), (I_b), (II_a) e (II_b) com Ln (La, Eu e Dy) pela metodologia B em solução aquosa.

Complexos Método B	Concentração Teórica de Ln (ppm)	ICP/AES (ppm)	AAN (ppm)
La- I _a	0,4	0,41 ± 0,02	0,47 ± 0,02
Eu- I _a	0,4	0,40 ± 0,02	0,39 ± 0,01
Dy- I _a	0,4	0,41 ± 0,02	0,37 ± 0,02
La- I _b	0,4	0,39 ± 0,02	0,44 ± 0,02
Eu- I _b	0,4	0,40 ± 0,02	0,39 ± 0,01
Dy- I _b	0,4	0,40 ± 0,02	0,38 ± 0,02
La- II _a	0,4	<0,05	< 0,02
Eu- II _a	0,4	0,10 ± 0,01	0,082 ± 0,001
Dy- II _a	0,4	0,33 ± 0,02	0,32 ± 0,02
La- II _b	0,4	<0,05	< 0,02
Eu- II _b	0,4	0,07 ± 0,01	0,071 ± 0,006
Dy- II _b	0,4	0,32 ± 0,02	0,36 ± 0,02

Observa-se que há maior concentração de lantanídeos em solução nos complexos obtidos dos ligantes do tipo I, ou seja, estes complexos são mais solúveis no meio estudado.

Porém, para estudos preliminares selecionou-se o EDTA⁻² (**I_a**) como ligante modelo, devido a sua maior disponibilidade comercial, para isolamento e caracterização espectrométrica dos complexos formados, bem como para os testes de partição – FIA e teste de bancada em corpo de prova, para posterior cálculo dos coeficientes de partição K_p e K_d de acordo com as equações (7) e (10) respectivamente.

5.3. Caracterização dos complexos de lantanídeos

De acordo com os resultados descritos acima, foram obtidos os complexos formados pela reação entre o ligante **I_a** e os lantanídeos (La, Eu e Dy). Estes complexos foram então caracterizados espectrometricamente por Infravermelho (IV) e Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H) e de carbono-13 (RMN de ¹³C).

5.3.1. Infravermelho (IV)

Os espectros de absorção no Infravermelho (IV) apresentam bandas características que foram usadas para caracterização das espécies químicas envolvidas.

O espectro no IV do EDTA⁻² de acordo com a FIG. 19 mostra bandas características de deformação axial de hidroxila com ligação de hidrogênio intramolecular (FIG. 20) pela forma estreita e fina das bandas em 3522 e 3386 cm⁻¹, bandas de deformação axial de ácido carboxílico em 1673 cm⁻¹ e de deformação axial de carboxilato assimétrica e simétrica em 1614 e 1475 cm⁻¹. Estes dados confirmam a espécie EDTA dissódico característica neste tipo de reagente conforme especificação do fornecedor.

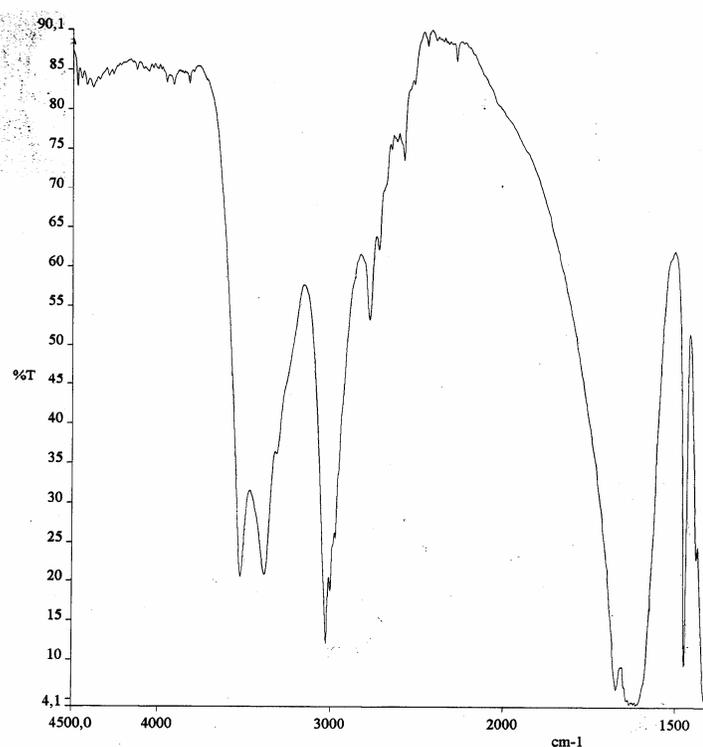


FIGURA 19 - Espectro de infravermelho do EDTA²⁻.

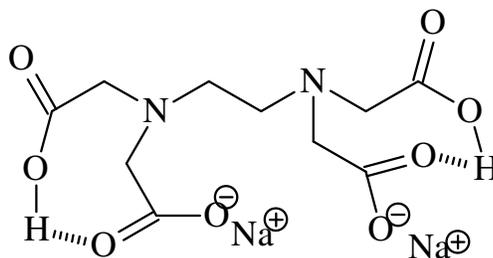


FIGURA 20 - Ligação de hidrogênio intramolecular do EDTA²⁻.

Contudo no caso dos complexos formados após isolamento e secagem entre o EDTA²⁻ (**I_a**) e os lantanídeos (La, Eu e Dy) observou-se nos espectros de infravermelho o desaparecimento das bandas características de deformação axial de hidroxila com ligação de hidrogênio intramolecular e no seu lugar uma banda larga entre 3300-3600 cm⁻¹ características de águas de hidratação. Também observou-se o desaparecimento da banda relativa à deformação axial de C=O em 1670 cm⁻¹ e um deslocamento das bandas de carboxilato para valores de ν inferiores (FIG. 21, 22 e 23).

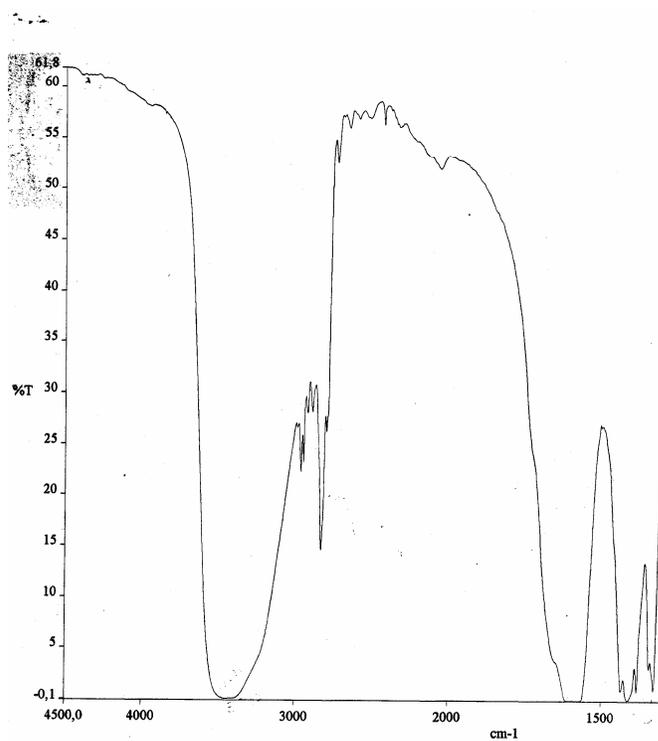


FIGURA 21 - Espectro de infravermelho do La-EDTA.

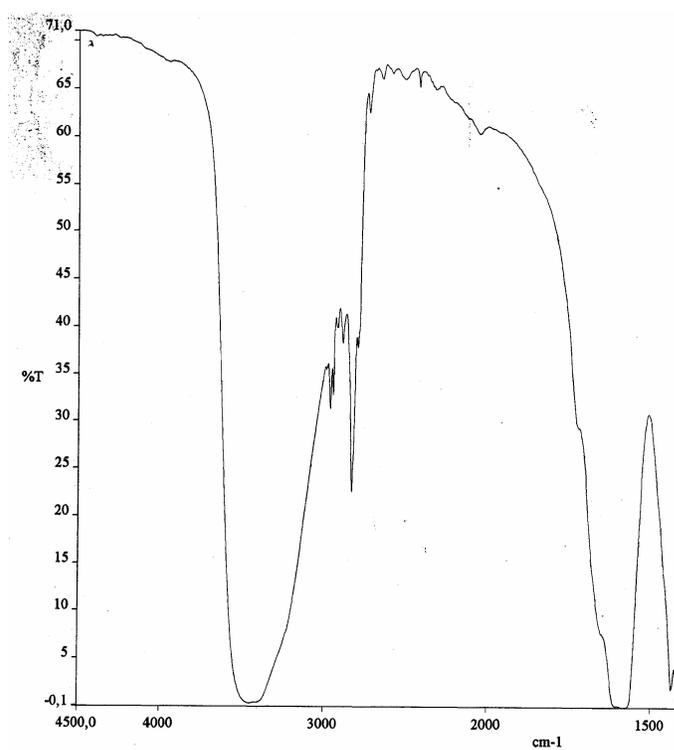


FIGURA 22 - Espectro de infravermelho do Eu-EDTA.

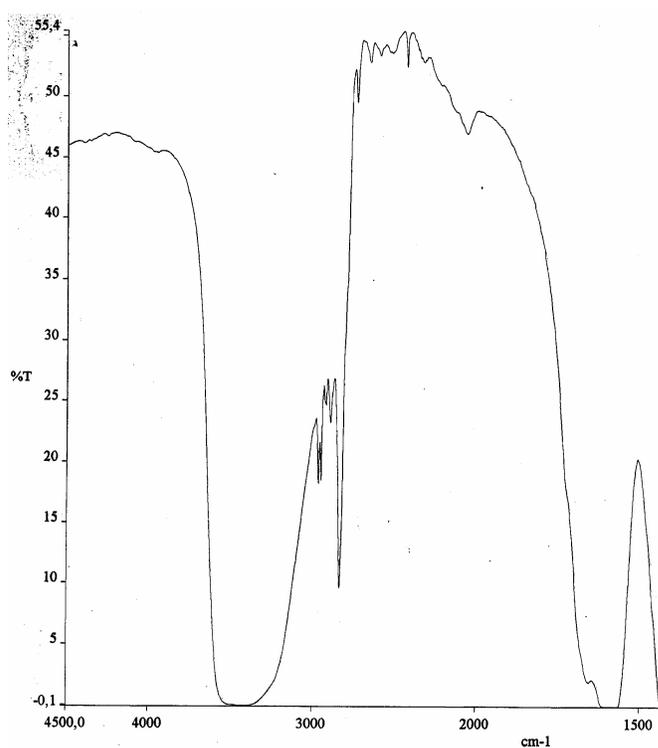


FIGURA 23 - Espectro de infravermelho do Dy-EDTA

Portanto, estes dados obtidos por espectrometria na região do infravermelho confirmam a complexação do EDTA através dos grupos carboxílicos que mostram alteração acentuada nos valores de frequência das bandas de absorção características.

5.3.2. Ressonância Magnética Nuclear de hidrogênio (RMN de ^1H) e de carbono-13 (RMN de ^{13}C)

Os espectros de RMN de ^1H e de ^{13}C encontram-se no Anexo deste trabalho e os sinais B,C e A, B, C nas TAB. 6 e 7 respectivamente, são referentes às indicações na FIG. 24, que segue:

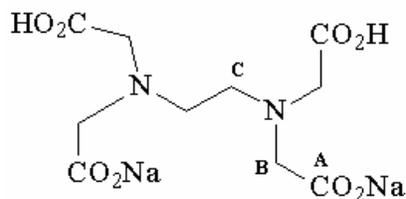


FIGURA 24 - Estrutura do ácido etilenodiaminotetracético – EDTA⁻² (I_a)

O espectro de RMN de ^1H do EDTA (FIG. 24) apresentou um valor de δ 3,9 ppm relativo aos hidrogênios metilênicos (**B**) entre os grupos carboxílico e amino e um singlete em aproximadamente δ 3,7 ppm referente aos hidrogênios metilênicos (**C**) entre os átomos de nitrogênio. Os complexos de EDTA apresentaram um deslocamento nos sinais com um singlete em δ 3,2 ppm nos hidrogênios metilênicos (**B**) e um singlete em δ 2,6 ppm referente aos hidrogênios metilênicos (**C**) ligados ao nitrogênio, o que confirma a complexação.

TABELA 6 - Dados dos espectros de RMN de ^1H

Composto	Sinal B (δ)			Sinal C (δ)		
	(δ)	Multiplicidade	Integração	(δ)	Multiplicidade	Integração
EDTA ⁻²	3,9	s	8H	3,7	s	4H
La-EDTA	3,2	s	8H	2,6	s	4H
Eu-EDTA	3,0	s	8H	2,5	s	4H
Dy-EDTA	3,2	s	8H	2,6	s	4H

TABELA 7 - Dados dos espectros de RMN de ^{13}C

Composto	Sinal A (δ)	Sinal B (δ)	Sinal C (δ)
EDTA ⁻²	170	58	51
La-EDTA	179	58	52
Eu-EDTA	179	59	52
Dy-EDTA	179	58	52

A obtenção dos complexos de EDTA⁻² também foi confirmada pelo espectro de RMN de ^{13}C (desacoplado com ^1H), pois apresentaram um grande deslocamento no sinal da carbonila para δ 179 ppm, o que corrobora a hipótese da complexação do EDTA⁻² ter sido efetuada pelo íon carboxilato levando em conta a magnitude da alteração ($\Delta\delta = 9$ ppm) no sinal do carbono correspondente.

5.4. Testes de partição

5.4.1. Sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA)

Visando-se estudar a partição dos complexos Ln (La, Eu e Dy)-EDTA entre óleo e água, utilizou-se a metodologia de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) já esquematizada na FIG. 10. Assim determinou-se a concentração dos lantanídeos por ICP/AES e AAN antes e depois do contato entre as fases no sistema (TAB. 8).

TABELA 8 – Concentrações dos lantanídeos complexados em solução aquosa no teste FIA

Complexos	ICP/AES (ppm)		AAN (ppm)	
	$C_{inicial}$	C_{final}	$C_{inicial}$	C_{final}
La-EDTA	$0,41 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,02$	$0,43 \pm 0,02$
Eu-EDTA	$0,40 \pm 0,02$	$0,40 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,01$	$0,38 \pm 0,01$
Dy-EDTA	$0,41 \pm 0,02$	$0,41 \pm 0,02$	$0,37 \pm 0,02$	$0,39 \pm 0,02$

Observou-se que em todos os casos a concentração inicial dos Ln é virtualmente igual à concentração final na solução aquosa, ou seja, pela equação (7) o coeficiente de partição entre água e óleo (K_p) foi zero para todos os complexos de lantanídeos testados, o que indica que estes seguem as características requeridas para um bom traçador.

5.4.2. Teste de bancada em corpo de prova

Com intuito de se verificar a aplicabilidade dos complexos como traçadores é necessário verificar se há adsorção destes pelas rochas presentes nos reservatórios de petróleo e isto é feito de modo preliminar e simulado, pelo teste de bancada em corpo de prova.

Neste ensaio o traçador é bombeado para um corpo de prova simulador da rocha real e obtém-se um gráfico que mostra a possível adsorção do traçador pela rocha, pela diferença entre a concentração inicial e final do lantanídeo. O cálculo de partição é então baseado nestas concentrações, segundo a Equação (10).

As concentrações iniciais e finais dos lantanídeos complexados na solução para os testes de partição em corpo de prova, foram determinadas pela técnica de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES).

O trítio foi utilizado como traçador padrão, pois conforme mencionado neste trabalho, ele se comporta como um traçador praticamente ideal e serve como referência para a avaliação dos desempenhos dos demais traçadores. Cabe ressaltar que as análises de trítio foram realizadas pela técnica de Cintilação Líquida.

Os resultados dos testes de bancada para a solução dos traçadores La-EDTA, Eu-EDTA e Dy-EDTA injetados juntamente com o trítio, são apresentados respectivamente nas FIG. 25, 26 e 27 a seguir.

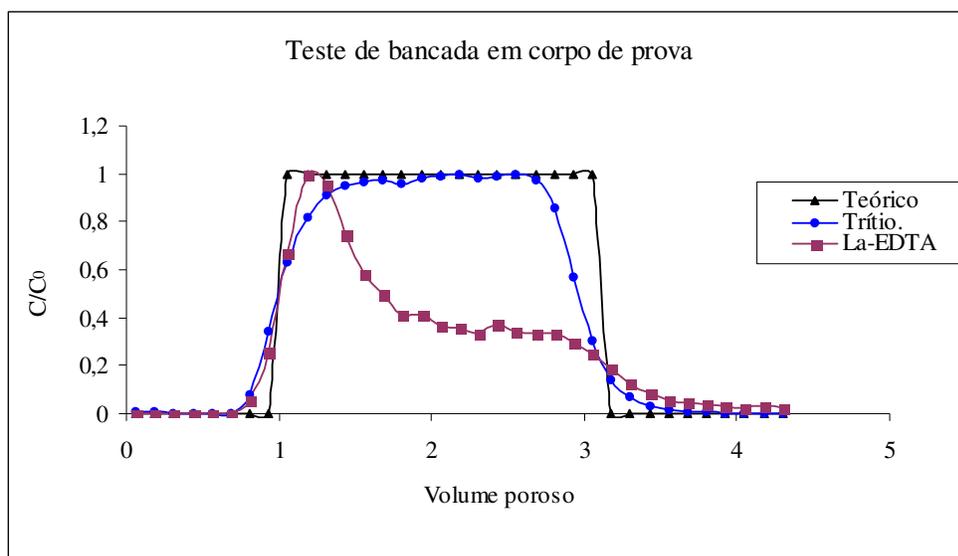


FIGURA 25 - Teste La-EDTA + trítio

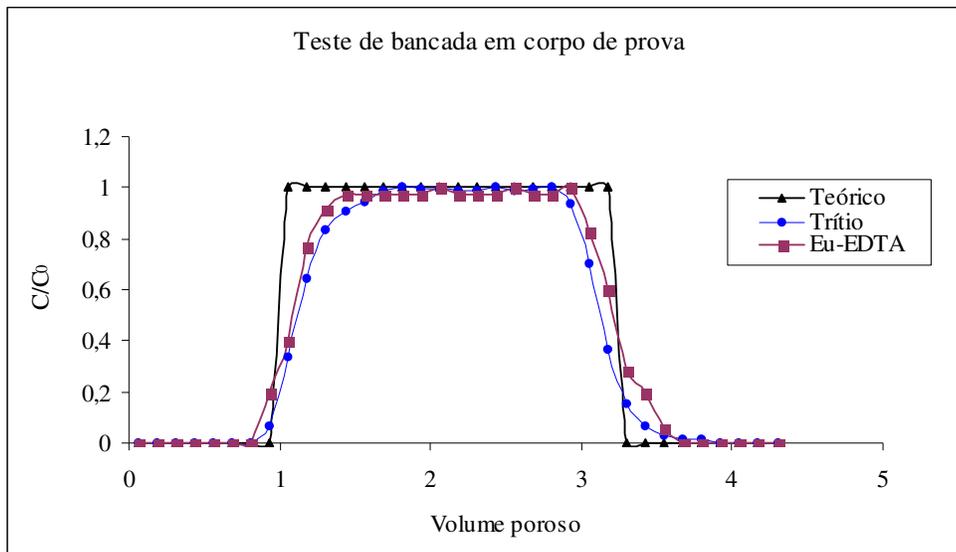


FIGURA 26 - Teste Eu-EDTA + trítio

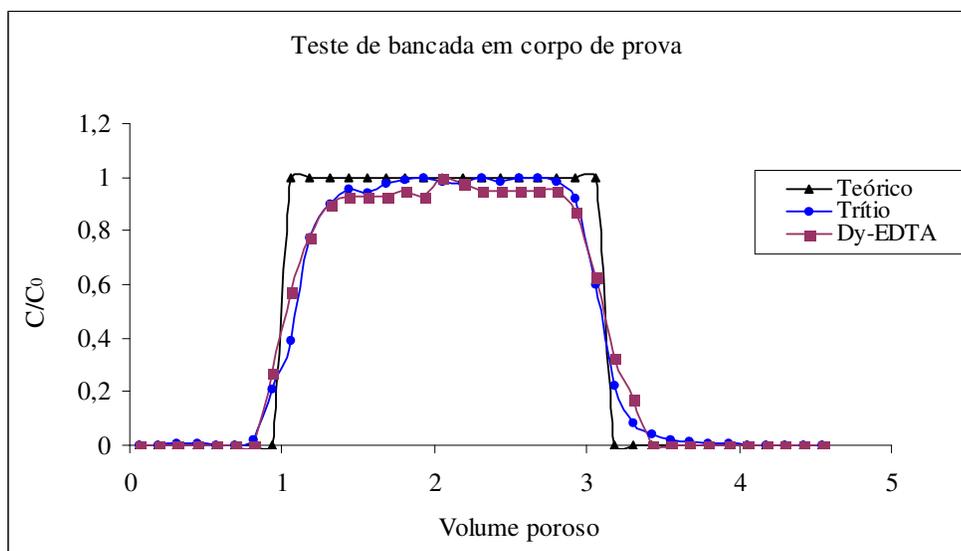


FIGURA 27 - Teste Dy-EDTA + trítio

O conjunto de duas funções, função de entrada (degrau positivo) e a função de saída (degrau negativo), em um gráfico é denominada “banco”.

Para os testes de bancada em corpo de prova, a função de entrada e a função de saída tanto para o trítio quanto para os lantanídeos complexados coincidiram, inclusive para o lantânio, o que indica que não houve atrasos em relação ao trítio, ou seja, a ausência de adsorção dos complexos pelas paredes das rochas, o que mostra a aplicabilidade destes complexos como traçadores ativáveis.

A causa da resposta do “plateau” do La-EDTA não ter acompanhado o “plateau” do Eu-EDTA e Dy-EDTA deve ter sido outra que não a adsorção, provavelmente pelo fato de que no caso do complexo de lantânio o experimento foi realizado 24 horas após a solução ter sido colocada no vaso de transferência, o que pode ter gerado um maior gradiente de concentração nas primeiras coletas.

De acordo com a análise mineralógica por Difração de RX (DRX) realizada no CDTN/CNEN (TAB.9), poderia ocorrer a adsorção dos Ln (La, Eu e Dy) pela caulinita. Contudo só ocorreu adsorção para o lantânio, o que leva ao abandono da hipótese de adsorção, pois esta deveria ocorrer nos testes com os demais lantanídeos, já que utilizou-se o mesmo corpo de prova para todos. Porém, é digno de nota que esta análise mineralógica corrobora a possível aplicabilidade destes novos traçadores, pois a sua composição mineralógica é muito similar às rochas reais encontradas nos campos de petróleo.

TABELA 9 - Análise mineralógica do corpo de prova.

Amostra (Arenito) (Peso)	Mineral Identificado			
	Predominante (>90%)	Maior (<10%)	Menor (<5%)	Minoritário (<3%)
01 (19,8 g)	Quartzo	-	Caulinita	Gibbsita Hematita Lepidocrocita
02 (95,5 g)	Quartzo	Caulinita	-	Gibbsita
03 (125 g)	Quartzo	-	-	Gibbsita Hematita

Caulinita: $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, Gibbsita: $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, Hematita: Fe_2O_3 ,
Lepidocrocita: $\text{FeO} \cdot \text{OH}$, Quartzo: SiO_2

A suposição é de que a forma do pulso de La-EDTA na entrada (compreendendo o degrau positivo, o degrau negativo e as fases entre os dois) já tenha tido uma forma semelhante à do pulso registrado na saída.

Portanto, o experimento indica que estes seguem as características requeridas para um bom traçador.

5.5. Metaloporfirinas

Tendo em vista o estudo de outros novos possíveis traçadores ativáveis foi estudada a partição para as Mn-porfirinas hidrossolúveis tanto no sistema FIA (TAB. 10) quanto em testes em corpo de prova e as concentrações iniciais e finais foram determinadas por UV-VIS (FIG. 28).

TABELA 10 - Concentrações da Mn-porfirina em solução no teste FIA.

	Concentração inicial (g/L)	Concentração final (g/L)
Mn-porfirina	0,0023	0,0023

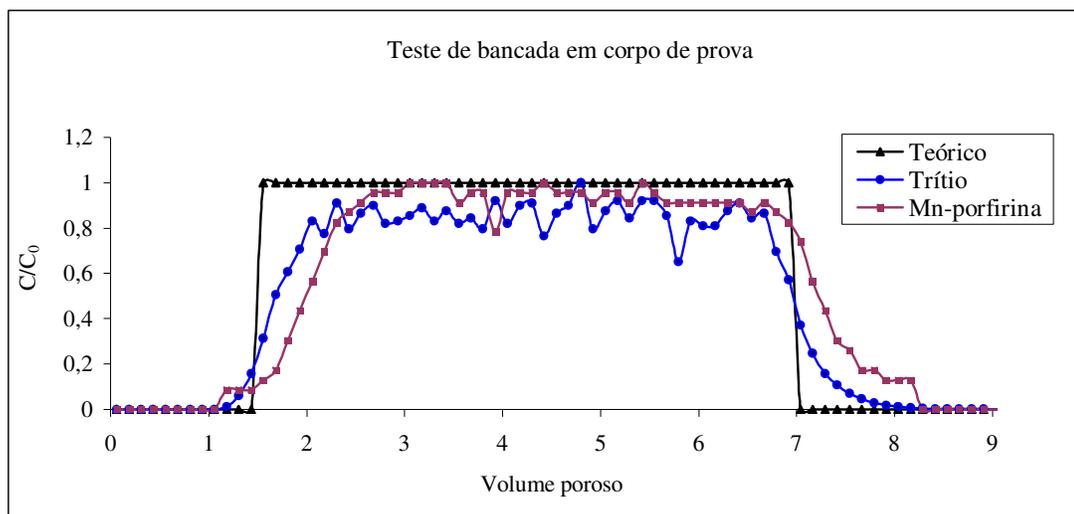


FIGURA 28 - Teste Mn-porfirina + trítio

De acordo com a tabela acima, o teste com o sistema FIA resultou em um coeficiente de partição entre água e óleo (K_p) igual a zero. Nos testes de bancada em corpo de prova, a função de entrada, o plateau e a função de saída tanto para o trítio quanto para as Mn-porfirinas foram muito próximas, o que indica a possível utilização destes complexos como traçadores.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível determinar o coeficiente de partição dos complexos de lantanídeos entre as fases presentes no reservatório após a escolha da melhor metodologia de complexação para os íons lantanídeos, a determinação da solubilidade indireta dos complexos, a caracterização dos complexos candidatos e a realização dos testes de partição para fase oleosa e sólida.

A técnica de Cromatografia de Alta Eficiência (CLAE) definiu a eficiência dos métodos de complexação, que apresentaram íons lantanídeos livres inferiores ao limite de quantificação do aparelho utilizado. A metodologia “B” apresentou melhor rendimento para a complexação dos íons lantanídeos testados (La, Eu, Dy).

Utilizando-se as técnicas de Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES) e Análise por Ativação Neutrônica (AAN) como meio de comparação de resultados, determinou-se a porcentagem de lantanídeos complexados dissolvidos na solução aquosa.

A caracterização do complexos formados, pela técnica da Espectrometria ao Infravermelho, indicou o desaparecimento das bandas características de deformação axial de hidroxila com ligação de hidrogênio intramolecular e no seu lugar uma banda larga característica de água de hidratação e um deslocamento das bandas de carboxilato para valores de ν inferiores.

A caracterização do complexos pela técnica da Ressonância Magnética Nuclear (^1H e ^{13}C) apresentou um notável deslocamento no sinal do grupo carbonila, o que concorda com a hipótese da complexação do ligante escolhido (EDTA^{2-}) ter sido efetuada pelo íon carboxilato face ao grande deslocamento observado no sinal do carbono correspondente.

Os resultados de ambas as técnicas analíticas comprovam a efetiva complexação entre os metais e o ligante.

A determinação indireta da solubilidade dos complexos destes lantanídeos com EDTA^{2-} indicou que estão plenamente solubilizados na fase aquosa, tal como se requer de traçadores para estudos da eficiência da recuperação secundária de reservatórios via injeção de água.

Os resultados dos testes em corpos de prova, determinados comparativamente por três técnicas analíticas: a Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP/AES) e a Análise por Ativação Neutrônica (AAN) para os complexos de

lantânídeos, mais a Espectrometria por Cintilação Líquida (ECL) para a água tritiada injetada simultaneamente como traçador de referência, evidenciaram:

- 1) a praticamente nula porcentagem de lantânídeos complexados dissolvidos na solução aquosa;
- 2) a não existência de tendências a sorção dos traçadores nas superfícies internas dos poros da rocha de formação, visto não se ter constatado quaisquer defasagens entre as respostas dos lantânídeos complexados e as respostas do traçador de referência cujo comportamento reflete à perfeição o do escoamento da água.

Com estes resultados duas características para um bom traçador ficaram satisfeitas: comportamento mais idêntico possível com o do fluido cujo comportamento representa (água); ser detectável ainda que presente em muito baixas concentrações.

As excelentes reproduções do comportamento da água tritiada pelos traçadores testados no teste de bancada em corpo são uma da blindagem dos lantânídeos pelo ligante EDTA².

O processo de partição do traçador na interface água/óleo foi simulado pelo análogo físico do sistema de Análise por Injeção em Fluxo (FIA) e avaliado pelas técnicas utilizadas para determinar as concentrações iniciais e finais no experimento, nominalmente a AAN e ICP/AES. Foi possível calcular o coeficiente de partição que resultou em um valor zero, ou seja, não foi detectada a ocorrência a partição dos complexos de lantânídeos para a fase oleosa. Destarte foi atendido o segundo requisito fundamental para um traçador de água: a não partição em presença de outros líquidos não-aquosos,

Com estes resultados das análises é possível afirmar que os complexos testados cumprem com as exigências para um bom traçador na investigação do desempenho das águas injetadas em processo de recuperação secundária em reservatórios de petróleo.

Devem agora ser procedidos os testes de campo para a avaliação *in situ* do desempenho dos complexos Ln-EDTA em reservatórios sob processo de injeção de água, último passo para sua homologação como traçadores ativáveis para a estimativa da eficiência da recuperação secundária de petróleo.

A metaloporfirina MnP testada de maneira análoga aos complexos do EDTA, como um estágio prévio para posteriores trabalhos de complexação com os lantânídeos, também cumpriu com as mesmas exigências para um bom traçador tal qual os complexos acima relatados.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA. **Aplicaciones industriales de radiotrazadores y fuentes selladas de radiación**. Buenos Aires: CNEA, 2000. 221 p. (Proyecto ARCAL, 43).

AGÊNCIA INTERNACIONAL DE ENERGIA ATÔMICA. **Radiotracer applications in industrial processing, oil and geothermal reservoirs: a guidebook**. Viena: IAEA, 2002. Cap. 6.

AYALA, J. D. **Cristalografia química e estrutural dos complexos de Sc(III), Y(III) e Ln(III) com os Ligantes 2,4,8-Trinitrofenolato e 1,4-Ditiano-1,4-Dióxido**, 1994. 399f. Tese (Doutorado em Química). Universidade de São Paulo, São Paulo, 1994.

BIESAGA, M.; TROJANOWICZ, M., *Talanta*, 51, 209, **2000**. Porphyrin in analytical chemistry.

BJØRNSTAD, T.; MAGGIO, G. E. **Radiotracer technology as applied to interwell communication in oilfields**. Vienna: IAEA, 2000. (Manuscript).

CAILLOT, A. **La radioactivité au service de l'industrie et de l'environnement**. Paris: 2002. Editions Tec et Doc.

Centro de Pesquisa e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Melo . **Estudo experimental do trítio como traçador radioativo para uso em caracterização de reservatório de petróleo**. Rio de Janeiro: CENPES, 1995. 25p.

CHOPPIN, G.R. Chemical properties of the rare earth elements. In: BUNZLI, J.C.G.; CHOPPIN, G.R **Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: theory and practice**. Amsterdam: Elsevier, 1989, p.1-40.

CHUNG, D.Y.; LEE, E.H.; KIMURA, T. laser-induced luminescence study of samarium (iii) thiodiglycolate complexes. **Bulletiin Korean Chemical. Society** , v. 24, n. 9, p.1396-1398, 2003.

COTA, R. O . **Método rápido para determinação de elementos terras raras em amostras geológicas por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP/AES) utilizando minicolunas**, 1998. 117f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica)- Universidade de Brasília, Brasília, 1998.

DE SOETE, D.; GIJBELS, R.; HOSTE, J. Neutron Activation Analysis. New York: Wiley Interscience, 1972.

Equilíbrio dos Complexos e Quelatos. Disponível em: <http://www.Ice.esalq.usp.br>. Acesso em: 27/06/2006.

FACCHIN, I.; PASQUINI, C. Extração líquido-líquido em sistemas de fluxo. **Química Nova**, v. 21, n. 1, p. 60-68, 1998.

FLORESTA, D. L. **Desenvolvimento da tecnologia Multitracer para caracterização de reservatórios de petróleo**. Belo Horizonte: CDTN, 2003. 25p. (Relatório final).

GROVES, J.T.; NEMO, T.E.; MYERS, R.S. Hydroxylation and Epoxidation Catalyzed by Iron-Porphine Complexes, Oxygen Transfer from Iodosylbenzene. **Journal of the American Chemistry Society**, v. 101, n. 1032, 1979,p.

Illinois State Geological Survey. Disponível em: <<http://www.isgs.uiuc.edu/servs...>> Acesso em: 05/01/07.

ISOLANI, P.C.; MARTINS, T.S. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. **Química Nova**, v. 28, n. 1, p. 111-117, 2005.

JONES, A. P.; Wall, F.; WILLIAMS, C. T. **Rare earth minerals chemistry, origin and ore deposits**. London: Chapman and Hall, 1996, 372 p.

KOCH, R. C. **Activation analysis handbook**. New York: Academic Press, 1960, 219p.

La radioactivité au service de l'industrie et de l'environnement. Disponível em: <www.eyrolles.com./Sciences/Livre...> Acesso em 20/07/06.

LOVELAND, W. Environmental sciences. In: BUNZLI, J.C.G.; CHOPPIN, G.R. **Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences: theory and practice**. Amsterdam: Elsevier, 1989, p.391-429.

MENEZES, M. Â. B. C. et al. K_0 - Instrumental Neutron Activation establishment at CDTN, Brazil: a successful story. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, p. 257-627, 2003.

MAKARSKA, M.; RADZKI, St.; LEGENDZIEWICZ, J. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 341, n. 233, 2002. p.

MARTINS, P.F.F. **Desenvolvimento de Traçadores Ativáveis para Aplicação em Recuperação Secundária de Reservatórios de Petróleo**. 2005. 104f . Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações Minerais e Materiais) - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2005.

MENEZES, M. Â. B. C. ; JACIMOVIC, Radojko . **Optimised k_0 -instrumental neutron activation method using the TRIGA MARK I IPR-R1 reactor at CDTN/CNEN, Belo Horizonte, Brazil**. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A - Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, v. 564, n. -, p. 707-715, 2006.

MILANI, E. J. et al. Petróleo na margem continental brasileira: geologia, exploração, resultados e perspectivas. **Brazilian Journal of Geophysics**, v. 18, n. 3, p. 352-396, 2000.

MILGROM, L.R. **The Colours of life: an introduction to the chemistry of porphyrins and related compounds**. Oxford: Oxford Academic Press, 249 p., 1997.

MOELLER, T. **The chemistry of the lanthanides**. New York: Pergamon Press v. 26, 1975.

MOREIRA, R. M. et al. **Desenvolvimento de metodologia de multitracedores para caracterização de reservatórios de petróleo – Multitracer**. Belo Horizonte: CDTN, 2005. 104p.

PAULO, J. M de. **Desenvolvimento de Metodologia Analítica do ^{222}Rn como Traçador de Partição na Recuperação Secundária de Petróleo**, 2006. 102f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia das Radiações, Minerais e Materiais). Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, Belo Horizonte, 2006.

PARRY, S. J. Handbook of neutron activation analysis. Woking: Viridian Publishing, 2003.

PEARSON, R.G. **Hard and soft acids and bases**. Journal of the American Chemical Society. v. 85, n. 32, p. 35-39, 1963.

PLATA BEDMAR, A. **Isótopos en hidrologia**. Madrid: Alhambra, 1972. 328p. (Zairos, 8).

ROSSI, P. et. al. Bacteriophages as surface and groundwater tracers. **Hydrology & Earth System Sciencies**. V. 2, p. 101-110. 1998.

SABINO, C. V. S.; NEVES, M. J.; MENEZES, M. A. B. C. **Curso de radioquímica**. Belo Horizonte: CDTN, 1998. v.1.(Programa de formação básica em radioquímica, módulo 3).

SABINO, C. V. S.; ROSSI, E. H. M.; KASTNER, G. F.; FRANCO, M. B. **Testes relativos a implantação do método k_0 no Reator IPR-R1**. Belo Horizonte: Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear, 1995. (NT-805-95)

SILVERSTEIN, R.M.; BASSLER, G.C.; MORRIL, T.C. **Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos**. 3 ed. Rio de Janeiro: Guanabara Dois, 1979, 229p.

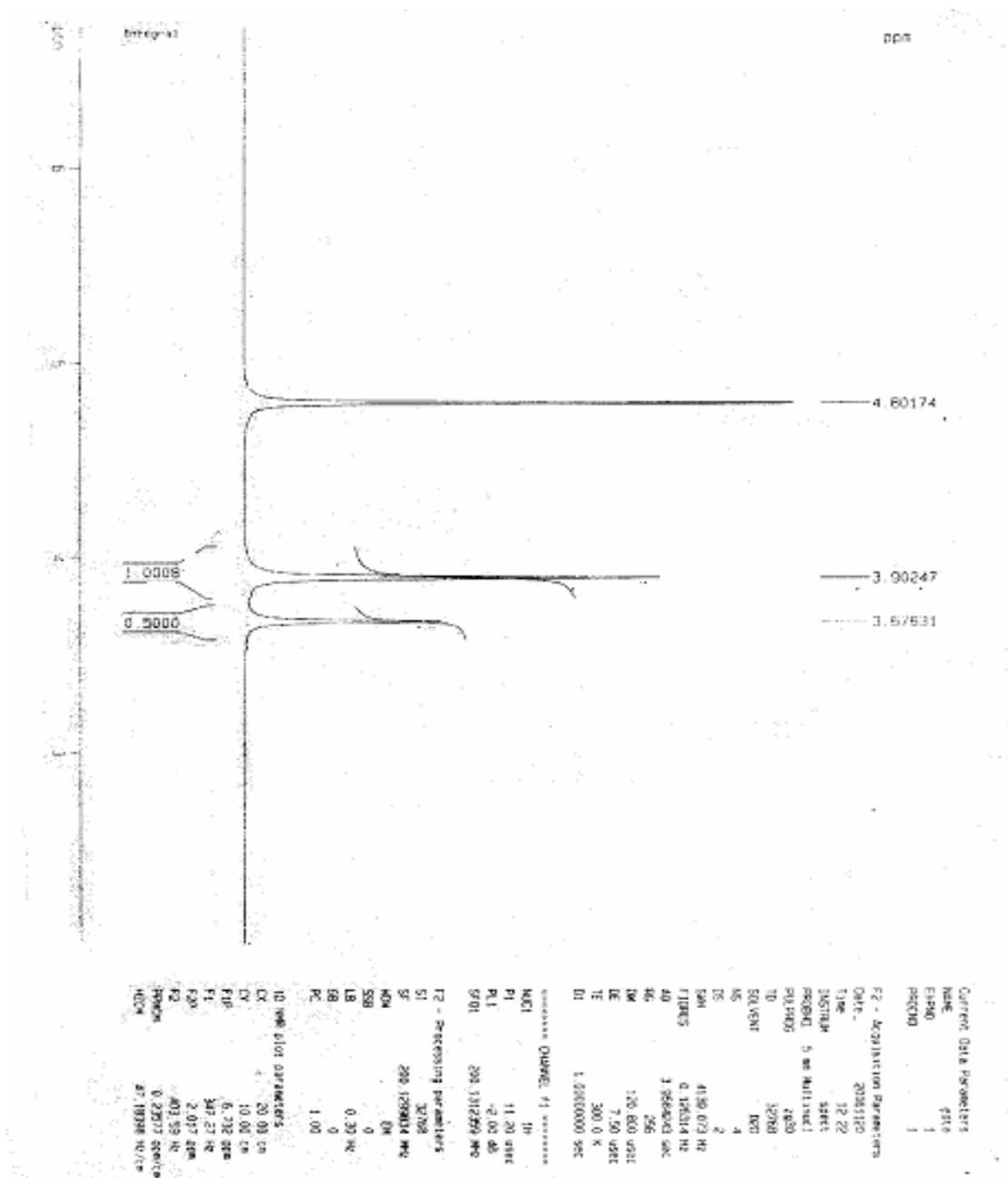
SILVA, G. F. de. **Manganês-porfirinas Derivadas da Meso-tetraquis(3-piridil)porfirina: Síntese e Eficiência Catalítica na oxidação de Ciclo-hexano e Ciclo-hexeno**, 2004. 92f. Dissertação (Mestrado em Química - Química Inorgânica). Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2004.

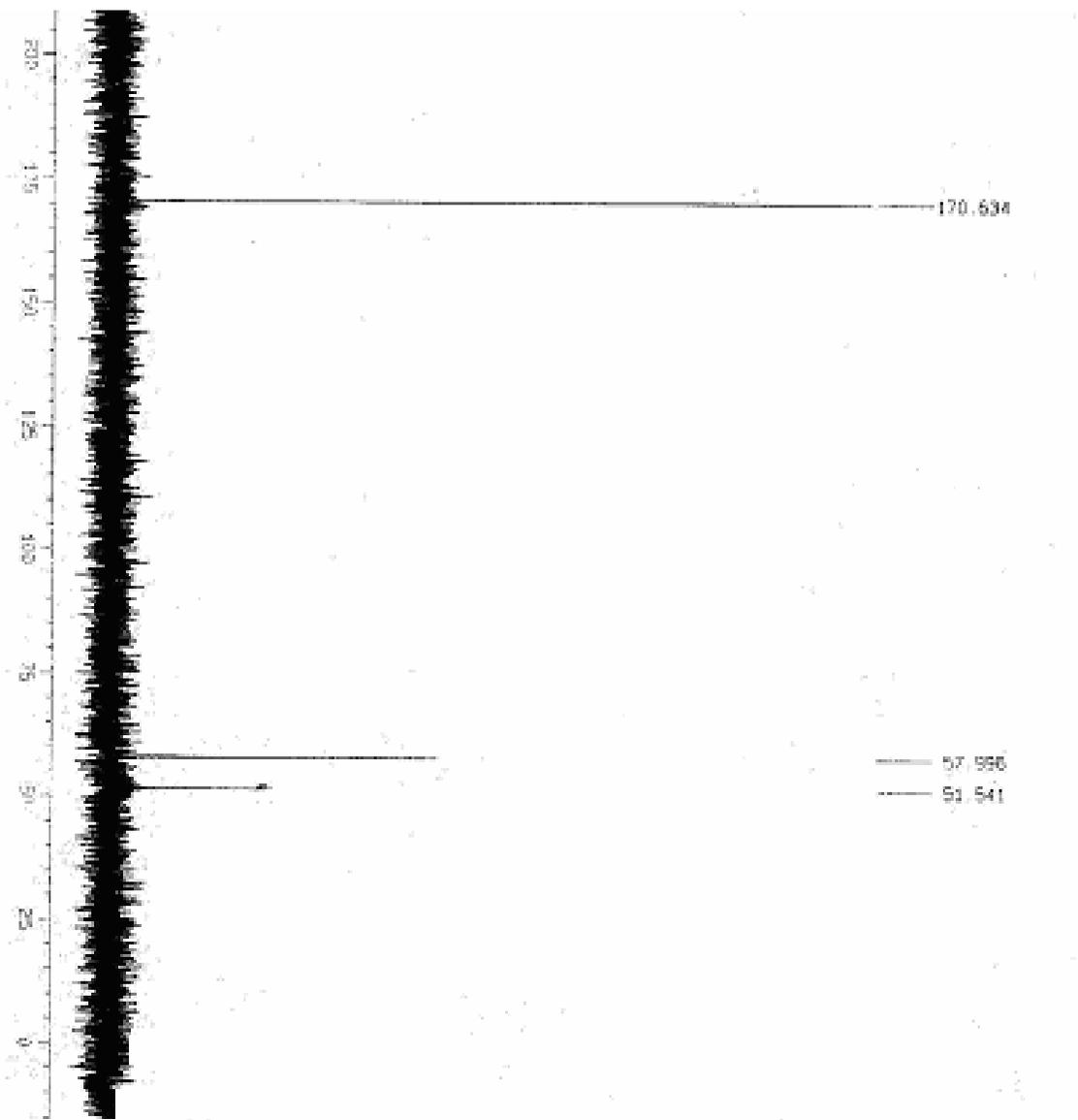
SOUZA, F.F de. **Inovação e modernização industrial para recuperação de metais de valores minerais**. Belo Horizonte: CDTN, 1999. 17p. (Relatório).

VOGEL, A. **Vogel's Practical Organic Chemistry**. 4 ed. London: Longman, 1978, 1371p.

ZEMEL B., **Tracers in the oil field**. Amsterdam: Elsevier, 1995, 487 p.

8. ANEXOS

8.1. Espectros de RMN (^1H e ^{13}C) do EDTA⁻²



93.541
170.634

```

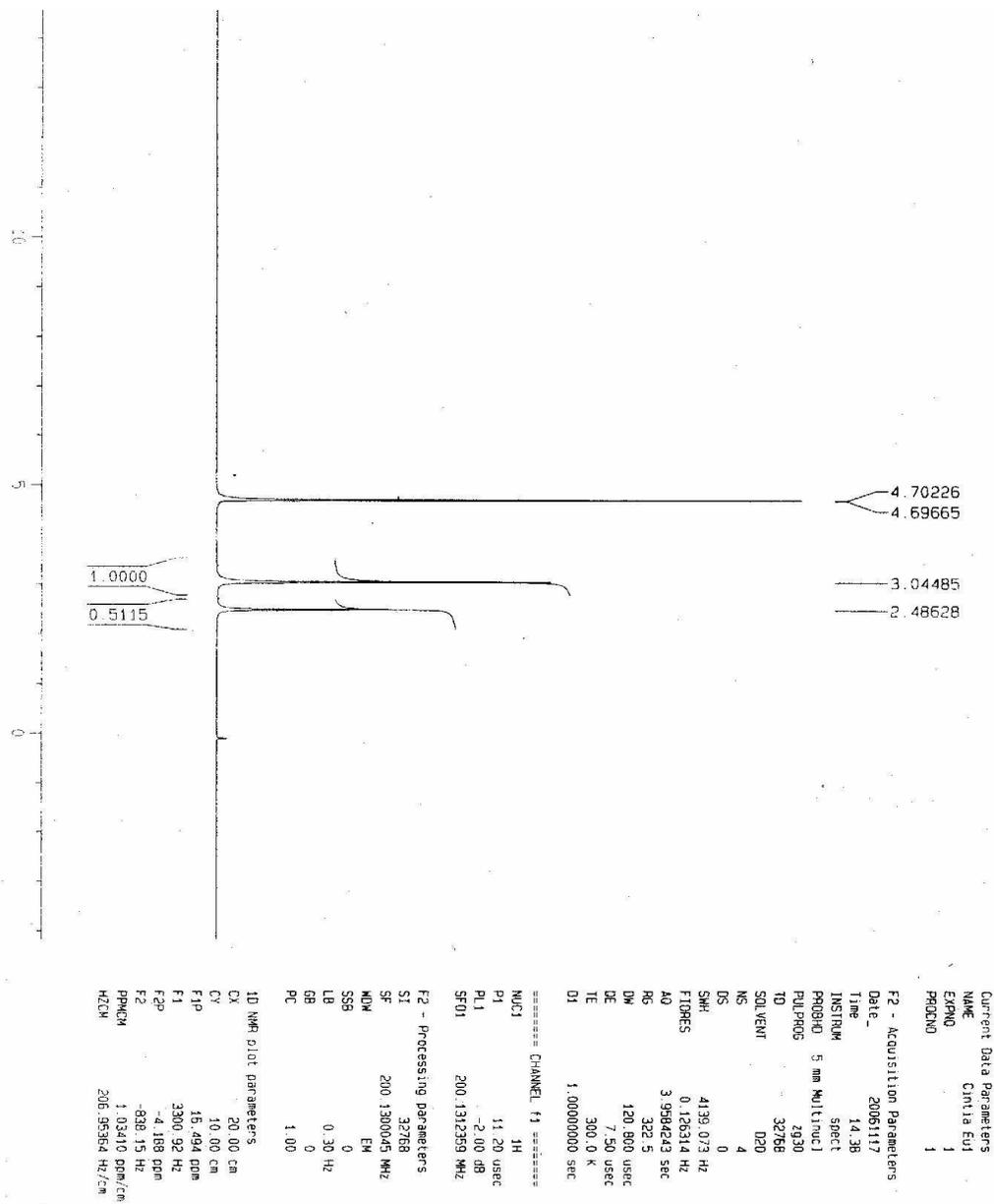
Control Data Parameters
Name      Value
Date     20081128
Time     12:29
InclDate 20081128
InclTime 12:29
Record   2
File     2
Path     2400000
ID       00000
SIC      000
SIC1     000
SIC2     000
SIC3     000
SIC4     000
SIC5     000
Year     12000
Day     214
Hour     11
Min     55
Sec     00
Date     20081128
Time     12:29
InclDate 20081128
InclTime 12:29
Record   2
File     2
Path     2400000
ID       00000
SIC      000
SIC1     000
SIC2     000
SIC3     000
SIC4     000
SIC5     000

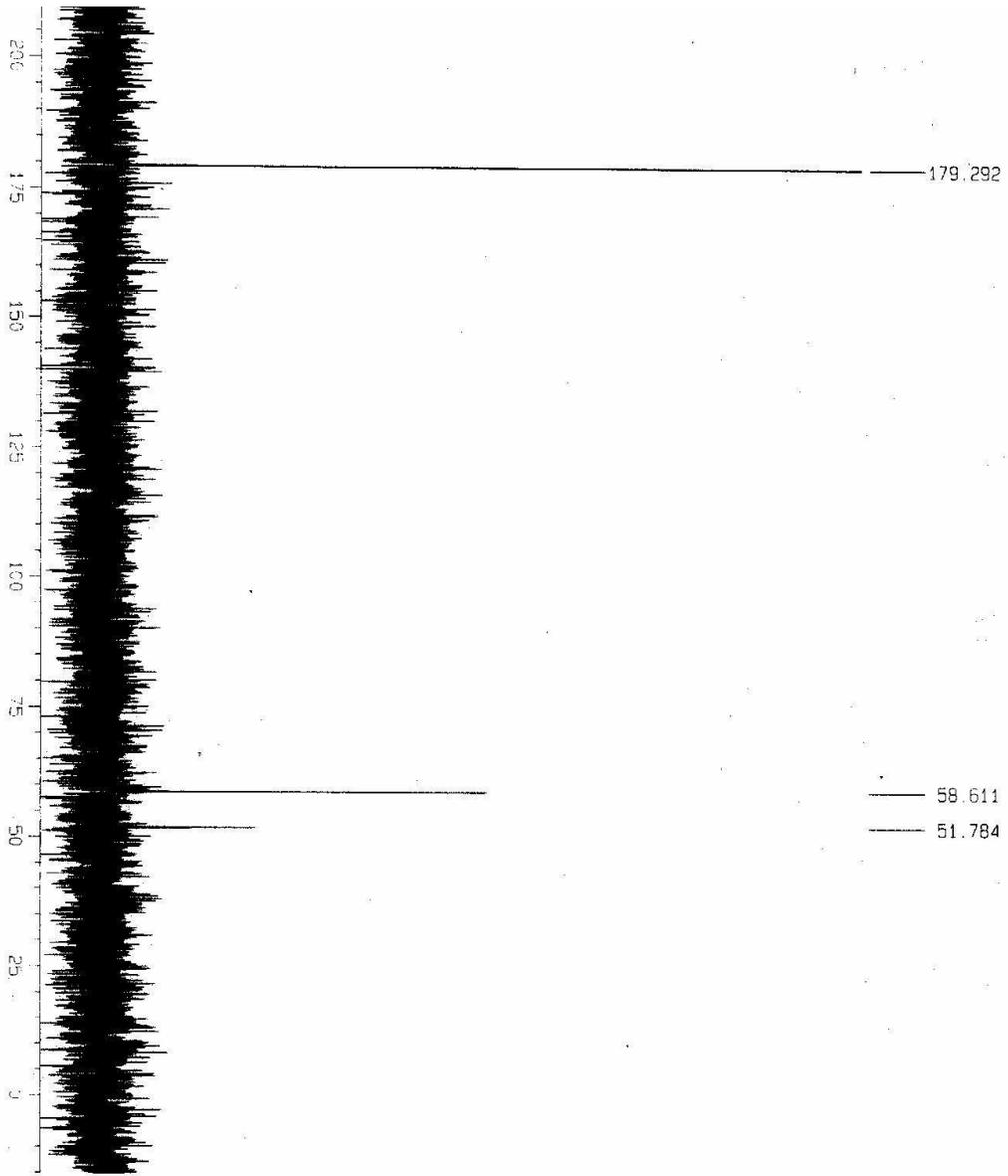
***** CHANNEL 11 *****
NAME     11K
P1       20.00 MHz
P2       0.00 MHz
SFO      20.000000 MHz

***** ANAL. 11 *****
PROCESS  11K
MAG      14
GROSS    20.00 MHz
P12      2.00 MHz
P13      13.50 MHz
P14      120.00 MHz
P15      200.000000 MHz

***** Processing parameters *****
SI       32768
SF       20.0000000 MHz
AF       0
WFM      0
SMB      0
LS       1.00 MHz
SB       0
SC       1.00

***** 11 web data parameters *****
CP       20.00 MHz
CA       32.75 MHz
FSP      200.0000000 MHz
FS       10150.17 Hz
FZF      -15.112 MHz
F1       -10.04 Hz
F2       -12.0000000 MHz
F3       628.1415 Hz/10K
    
```


8.3. Espectros de RMN (^1H e ^{13}C) do Eu-EDTA



Current Data Parameters
 NAME c1a1a eu1
 EXPNO 2
 PROCNO 1

F2 - Acquisition Parameters
 Date_ 20061117
 Time 14:39

INSTRUM Spect
 PROBHD 5 mm NUTvec1
 PULPROG zgpg30
 TD 65536
 SOLLVENT 020
 NS 130
 DS 4

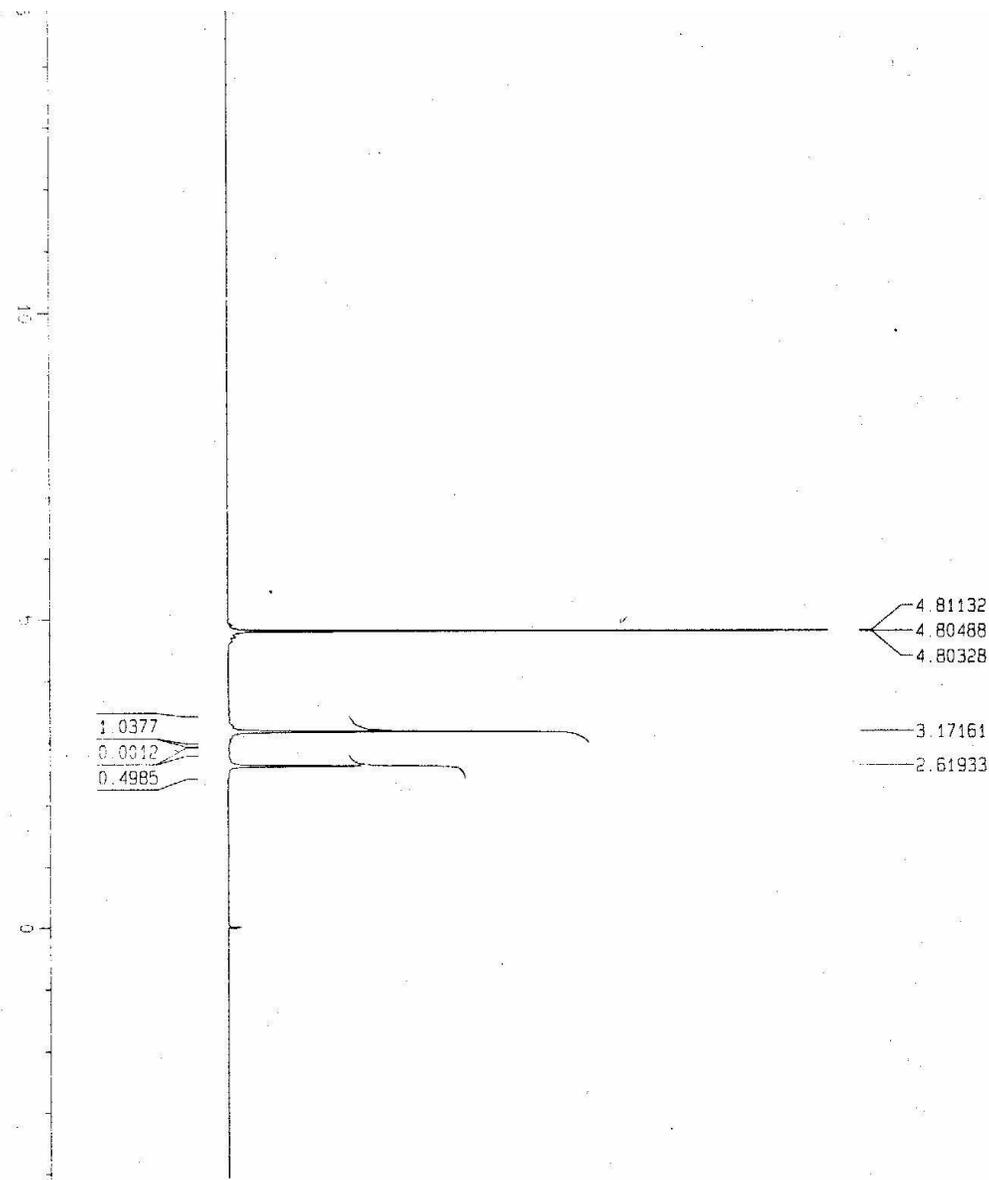
SMH 12562.814 MHz
 FIDRES 0.191693 MHz
 AQ 2.60834827 sec
 RG 32768
 DM 39.800 usec
 DE 7.50 usec
 TE 300.0 K
 D1 2.00000000 sec
 d11 0.03000000 sec
 d12 0.00020000 sec

***** CHANNEL f1 *****
 NUCL1 13C
 P1 10.00 usec
 PL1 0.00 dB
 SFO1 50.327332 MHz

***** CHANNEL f2 *****
 CPDPRG2 MATH116
 NUCL2 1H
 P2 70.00 usec
 PL2 -2.00 dB
 PL12 13.92 dB
 PL13 120.00 dB
 SFO2 200.1308005 MHz

F2 - Processing parameters
 SI 32768
 SF 50.327332 MHz
 WDM EM
 SSB 0
 LB 1.00 Hz
 GB 0
 PC 1.40

ID NMR plot parameters
 CX 20.00 cm
 CV 12.50 cm
 F1P 234.331 DDM
 F3 11792.17 Hz
 F2P -15.314 DDM
 F2 -770.64 Hz
 PRNCH 12.48225 DDM/cm
 HZCM 628.14075 Hz/cm

8.4. Espectros de RMN (^1H e ^{13}C) do Dy-EDTA

```

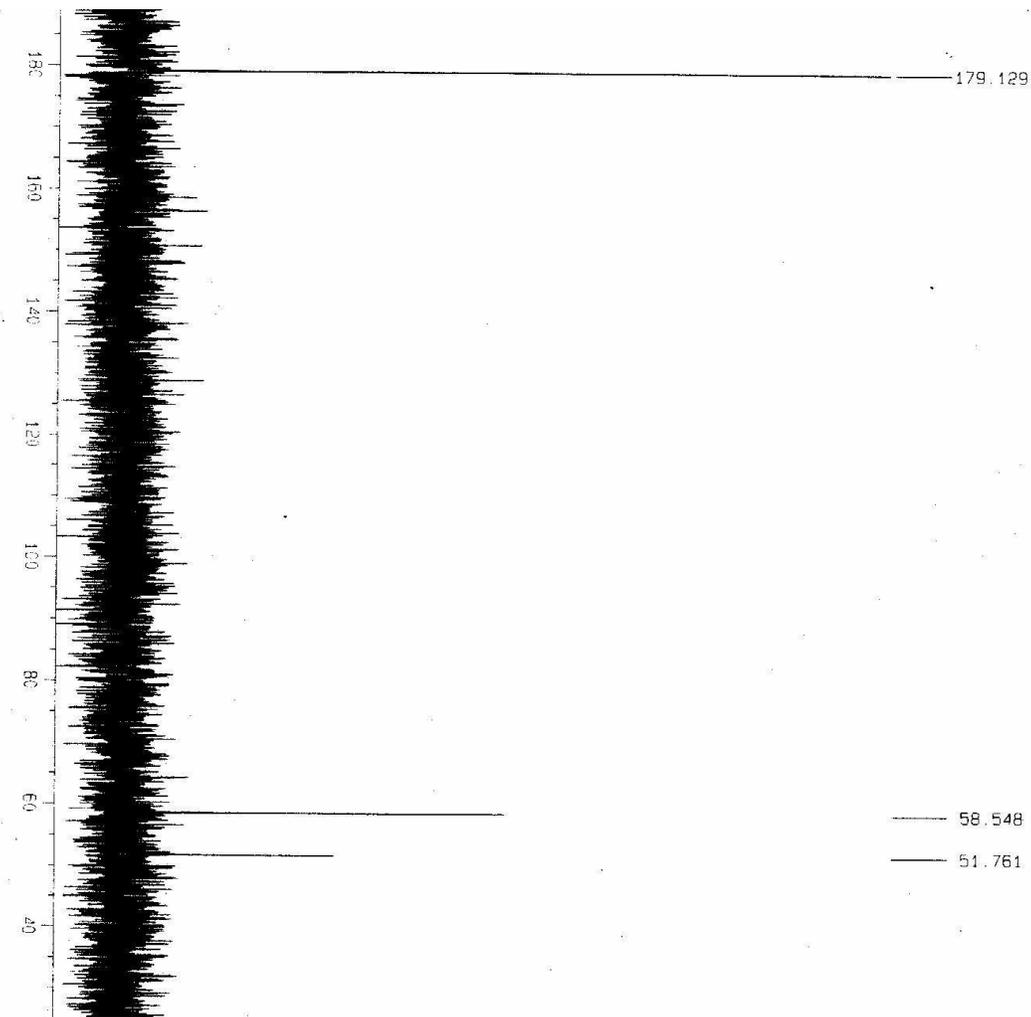
Current Data Parameters
NAME          C:\jta Dy
EXPNO        1
PROCNO       1

F2 - Acquisition Parameters
Date_        20061117
Time         13.24
INSTRUM      spect
PROBHD       5 mm Multinucl
PULPROG      zg30
TD           32768
SOLVENT      D2O
NS           4
DS           2
SMH          4139.073 Hz
FIDRES       0.126314 Hz
AQ           3.9584243 sec
RG           362
DM           120.800 usec
DE           7.50 usec
TE           300.0 K
D1           1.00000000 sec

===== CHANNEL f1 =====
NUC1         1H
P1           11.20 usec
PL1         -2.00 dB
SFO1        200.1312359 MHz

F2 - Processing parameters
SI           32768
SF          200.1299827 MHz
WDW          EM
SSB          0
LB           0.30 Hz
GB           0
PC           1.00

1D NMR Plot parameters
CX           20.00 cm
CY           10.00 cm
F1P          16.516 ppm
F1           3305.42 Hz
F2P          -4.166 ppm
F2           -833.65 Hz
PPM/QM      1.03410 ppm/cm
HZ/QM       206.95364 Hz/cm
  
```



179.129
58.548
51.761

Current Data Parameters

NAME: curdia Dy
EXPTNO: 2
PROCNO: 1

F2 - Acquisition Parameters

Date_ 20061117
Time 13.43
INSTRUM spect
PROBHD 5 mm HUY100J1
PULPROG zgpg30
TD 65536
SOLVENT D2O
NS 195
DS 4
SWH 12562.814 Hz
FIDRES 0.191693 Hz
AQ 2.6083827 sec
RG 32768
DM 39.800 usec
DE 7.30 usec
TE 300.0 K
D1 2.00000000 sec
d11 0.03000000 sec
d12 0.00002000 sec

***** CHANNEL f1 *****

NUC1 13C
P1 10.00 usec
PL1 0.00 dB
SFO1 50.3282440 MHz

***** CHANNEL f2 *****

CPDPRG2 MAlt116
NUC2 1H
PCPD2 70.00 usec
PL2 -2.00 dB
PL12 13.92 dB
PL13 120.00 dB
SFO2 200.1308005 MHz

F2 - Processing parameters

SF 32768
SF 50.3227332 MHz
MDW EN
SSB 0
LB 1.00 Hz
GB 0
PC 1.40

10 NMR D10t parameters

CX 20.00 cm
CY 12.50 cm
F1P 201.740 DPM
F1 10494.06 Hz
F2P 24.902 DPM
F2 1253.42 Hz
PPMCM 9.14193 DPM/Hz
HZCM 460.04872 Hz/cm

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)