



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DESTILAÇÃO
CRIOGÊNICA DE ÁGUAS SALINAS AS ANÁLISES POR
ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE RAZÃO ISOTÓPICA**

Raquel Pazzini Scarpelli de Aguiar

**Belo Horizonte-MG
2013**



**CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE
MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
CURSO DE QUÍMICA TECNOLÓGICA**

**APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DESTILAÇÃO
CRIOGÊNICA DE ÁGUAS SALINAS AS ANÁLISES POR
ESPECTROMETRIA DE MASSAS DE RAZÃO ISOTÓPICA**

Raquel Pazzini Scarpelli de Aguiar

Monografia apresentada ao Curso de Química Tecnológica do CEFET-MG como parte das exigências da disciplina Trabalho de Conclusão de Curso II (TCC II).

Orientador: Professor Doutor Patterson Patrício de Souza

Co-Orientador: Professor Doutor Rubens Martins Moreira

Banca Examinadora:

Prof. (orientador) Professor Doutor Patterson Patrício de Souza
Prof^a
Prof.

Monografia aprovada

**Belo Horizonte-MG
2013**

AGRADECIMENTOS

LISTA DE ABREVIATURAS

AIEA- Agência Internacional de Energia Atômica

°C – Grau Celsius

CDTN - Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

CF-IRMS- Sistema de introdução da amostra de fluxo contínuo

CNEN - Comissão Nacional de Energia Nuclear

cm- centímetro

DI-IRMS- Sistema de introdução da amostra de dupla entrada

EI- Ionização eletrônica

IRMS- Espectrômetro de massas por razão isotópica

LFNA- Laboratório de Física Nuclear Aplicada

mbar- milibar

MS- Espectrômetro de massas

μS - microsiemens

MALDI- Dessorção-ionização a laser assistida por matriz

mL- mililitro

m/z- razão massa carga

SEMAM- Serviço de Meio Ambiente

UFBA- Universidade Federal da Bahia

LISTA DE FIGURAS E FLUXOGRAMAS

Figura 1: Componentes básicos de um espectrômetro de massas.....	4
Figura 2: Espectro de massas do 1-decanol com fontes duras (a) e com fontes moles (b).....	5
Figura 3: Fonte de ionização por impacto eletrônico e sistema acelerador de íons.....	7
Figura 4: Analisador de setor magnético o íon com menor razão m/z (B^+) é separado do de maior razão m/z (A^+).....	8
Figura 5: Representação esquemática do detector Faraday Cup.....	10
Figura 6: Princípio de funcionamento do IRMS.....	11
Figura 7: Linha meteórica global que apresenta os diferentes valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ de acordo com o padrão de referência.....	16
Figura 8: Aparato montado para destilação criogênica ligado à bomba de vácuo.....	21
Figura 9: Fotografia de uma das linhas mais curtas.....	21
Figura 10: Medição de condutividade.....	24
Figura 11: Linha de destilação criogênica, com identificação dos respectivos componentes.....	25
Figura 12: Recipiente térmico no início da linha, responsável por retirar os interferentes da mesma.....	26
Figura 13: Montagem dos balões para o início do procedimento de destilação.....	27
Figura 14: Balões que inicialmente continham as amostras , sendo aquecidos e balões vazios sendo resfriados.....	28

Figura 15: Regressão linear da salinidade em função da condutividade.....31

Figura 16: Regressão linear da salinidade das soluções diluídas em relação à concentração de Na⁺(mg/L) em função da condutividade em (μS/cm).....34

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Tabela 1: Abundância dos isótopos dos elementos formadores de água.....	14
Tabela 2: Propriedades físicas das três moléculas mais abundantes de água.....	15
Tabela 3: Concentração dos ânions de água produzida do período de 2005 e 2006, adaptada.....	18
Tabela 4: Massa calculada e massa medida de cada um dos sais usados no preparo das soluções.....	23
Tabela 5: Concentração salina expressa em Na ⁺ (mg/L) de cada uma das soluções salinas sintéticas preparadas e suas respectivas condutividades em (μS/cm).....	30
Tabela 6: Média dos valores de condutividade obtida após a destilação das três amostras.....	32
Tabela 7: Concentração salina expressa em Na ⁺ (mg/L) de cada uma das soluções salinas diluídas e suas respectivas condutividades em (μS/cm).....	33
Tabela 8: Concentração do íon Na ⁺ em mg/L antes e depois da destilação e o percentual de remoção dos sais em relação à medida do mesmo íon.....	35
Tabela 9: δ ¹⁸ O em partes por mil da água destilada, das amostras destiladas e os respectivos desvios.....	36
Tabela 10: Erro relativo das amostras destiladas quanto a alteração da fração isotópica.....	36
Quadro 1: Exemplos de fontes de ionização com seus respectivos agentes ionizantes.....	6

RESUMO

APLICAÇÃO DA TÉCNICA DE DESTILAÇÃO CRIOGÊNICA DE ÁGUAS SALINAS AS ANÁLISES POR ESPECTROMETRIA DE MASSAS POR RAZÃO ISOTÓPICA

AGUIAR, R. P.S.; SOUZA, P.P.; MOREIRA, R. M.

Este trabalho apresenta a aplicação da técnica de destilação criogênica às amostras de águas salinas sintéticas com o objetivo de avaliar a eficiência da remoção dos sais e a não alteração das razões isotópicas das mesmas. A determinação da razão isotópica com alta precisão é de fundamental importância em análises ambientais. Levando em consideração que as razões variam de forma previsível nos diversos compartimentos ambientais, a determinação deste parâmetro fornece uma "impressão digital" utilizada para identificar, por exemplo, a origem e a evolução das águas nos campos de exploração de petróleo. Neste trabalho foram preparadas soluções salinas com concentrações variadas, de acordo com os valores médios de ânions presentes na água de produção de petróleo na costa Brasileira e sua respectiva salinidade média. Estas amostras foram destiladas utilizando a técnica de destilação criogênica. As frações destiladas foram analisadas a partir de suas condutividades e foi observado uma remoção de mais de 90% dos sais. Além disto, as frações foram analisadas com relação às frações isotópicas do oxigênio e o resultado mostrou alterações muito pequenas das mesmas.

Palavras-chave: espectrometria de massas por razão isotópica, isótopos estáveis, águas hipersalinas, oxigênio, hidrogênio, destilação criogênica

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	01
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	03
2.1 Espectrometria de Massas (MS).....	03
2.1.1 Definição.....	03
2.1.2 Componentes básicos de um espectrômetro de massas.....	04
2.1.2.1 Sistemas de entrada de amostra.....	04
2.1.2.2 Fontes de íons.....	05
2.1.2.3 Analisadores de massas.....	07
2.1.2.4 Detectores.....	09
2.2 Espectrometria de massas de razão isotópica (IRMS).....	10
2.3 Isótopos estáveis.....	12
2.3.1 Definição.....	12
2.3.2 Análises Isotópicas.....	12
2.3.3 Fracionamento Isotópico.....	13
2.3.4 Isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio.....	14
2.4. Águas presentes em um reservatório de petróleo.....	17
2.4.1 Águas conatas.....	17
2.4.2 Águas de formação.....	17
2.4.3 Águas de injeção.....	17
2.4.4 Águas de produção.....	17
2.4.5 Amostras salinas sintéticas.....	18
2.5.Preparo de amostras.....	19
2.5.1 Importância do preparo de amostras.....	19
2.5.1.1 Destilação.....	19

3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
3.1 Considerações gerais.....	22
3.1.1 Preparo das soluções.....	22
3.1.2 Preparo da curva de calibração de condutividade das amostras preparadas.....	23
3.1.3 Destilação criogênica.....	24
3.1.4 Preparo das soluções diluídas.....	29
3.1.5 Preparo da curva de calibração de condutividade das soluções diluídas.....	29
3.1.6 Análises.....	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1 Destilação Criogênica.....	30
4.1.1 Curva de calibração de condutividade das soluções salinas preparadas.....	30
4.1.2 Análise das amostras destiladas através da curva de calibração das soluções salinas preparadas.....	31
4.1.3 Curva de calibração de condutividade das soluções diluídas.....	33
4.1.4 Análise das amostras destiladas através da curva de calibração das soluções diluídas.....	34
4.2 Análises no IRMS.....	36
4.2.1 Análises das amostras destiladas e do branco no IRMS.....	36
4.2.2 Erro relativo.....	36
5. CONCLUSÃO.....	37
6. REFERÊNCIAS.....	38

1. INTRODUÇÃO

A espectrometria de massa é uma das técnicas analíticas mais utilizadas e também umas das mais versáteis, possibilitando a obtenção de informações variadas de compostos e de misturas complexas, como a estrutura molecular, informações qualitativas e quantitativas sobre as amostras, razões isotópicas de elementos, entre outras. As análises utilizando esse método podem ser realizadas em amostras de natureza orgânica, inorgânica e até biológicas.

O método de espectrometria de massas por razão isotópica consiste no bombardeamento da amostra na fase gasosa, realizado em linhas de alto vácuo, por um feixe de elétrons energéticos, que produz a ionização das moléculas do analito. Essas se transformam em íons moleculares que são então acelerados, filtrados em uma fenda e introduzidos em campo magnético e elétrico ortogonais onde são separados de acordo com razão massa/carga. São então coletadas em sensores cujos sinais são processados e apresentados na forma de um espectro.

Em tese qualquer espectrômetro de massas pode realizar a análise das razões isotópicas. No entanto, para elementos leves tais como: hidrogênio, carbono, oxigênios, nitrogênio e enxofre, o espectrômetro de massas por razão isotópica (IRMS) é o instrumento que fornece essas medidas com mais alta precisão. Como é possível determinar com precisão a quantidade de isótopos estáveis presentes em amostras de água e matéria orgânica, o IRMS tem sido muito utilizado em hidrologia e para pesquisas na área ambiental. Tanto assim que a espectrometria de massas é considerada pela AIEA (Agência Internacional de Energia Atômica) uma técnica nuclear, mais precisamente isotópica.

Nesse tipo de pesquisa o fato da razão isotópica variar de maneira previsível à medida que os elementos transitam pelos diferentes compartimentos do ecossistema, permite diversas medições e correspondentes informações, como: o comportamento de compostos de carbono e hidrogênio na atmosfera, de enxofre e nitrogênio no solo e nas plantas, de hidrogênio e oxigênio em meio hídrico, entre outros.

Em estudos hidrológicos, os isótopos ambientais são utilizados como traçadores de águas superficiais e subterrâneas, em estudos de

proveniência, da localização da área de recarga e da determinação do tempo de residência da água em aquíferos, além da identificação de mecanismos de salinização em águas subterrâneas.

O estudo desses isótopos permite ainda um levantamento de hipóteses a respeito da origem e da evolução hidrológica dos campos de produção de petróleo, a partir da análise das águas de formação e de produção.

Estes estudos se baseiam nas diferenças das massas dos isótopos estáveis do hidrogênio e do oxigênio. Estas diferenças causam o empobrecimento ou enriquecimento destes isótopos em episódios de evaporação, de precipitação, de sorção e de reações químicas que sofrem as águas, diferenças estas que constituem uma assinatura que caracteriza a proveniência destas águas e indicam os ambientes pelos quais ela transitou. Desta forma, o desenvolvimento e a validação da metodologia de análise destas águas, que consiga determinar com alta precisão a quantidade de cada isótopo se torna essencial para a caracterização das mesmas.

O Serviço de Meio Ambiente – SEMAM do CDTN vem trabalhando com a aplicação de técnicas nucleares e de radiotraçadores à produção de petróleo e à hidrogeologia em geral. As técnicas de análise dos isótopos estáveis da água, amplamente utilizadas nestes trabalhos, são conhecidas, mas nunca havia sido utilizadas na CNEN como um todo. Especificamente em águas provenientes de reservatórios de petróleo esta metodologia ainda requer várias adaptações e otimizações. Como um entre vários subprodutos deste esforço pode-se citar a avaliação da contaminação de águas de aquíferos durante a extração do petróleo.

As águas provenientes de reservatórios de petróleo não são limpas e têm como problema principal a alta salinidade, comumente três vezes superior às das águas do mar (solução hiperhalina). Estas águas devem ser introduzidas na forma de vapor no IRMS, portanto precisam ser extremamente limpas para não causar problemas internos no sensível espectrômetro. Isto é feito no módulo, denominado "gas bench", do IRMS que vaporiza e dosa as amostras. O processamento indicado para a eliminação do sal é a destilação criogênica. Assim, o objetivo deste trabalho é desenvolver uma metodologia adequada para a eliminação dos sais da água que não altere sua composição isotópica.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Espectrometria de massas (MS)

2.1.1 Definição

A Espectrometria de massas (MS) é uma técnica analítica que permite a identificação da composição química de um composto isolado, ou de diferentes compostos em misturas complexas, ela possibilita a obtenção de informações como: a composição elementar de amostras, a estrutura de moléculas orgânicas, inorgânicas e biológicas, a composição qualitativa e quantitativa de misturas complexas, a estrutura e composição de superfícies sólidas, além das razões isotópicas de átomos em amostras. (BURLINGAME, et al., 1996)

Atualmente essa técnica tem sido utilizada em varias áreas como física, química, química medicinal, ciência farmacêutica, geologia, ciência nuclear, arqueologia, indústria do petróleo, ciência forense, e ciências ambientais, devido sua versatilidade e por ser altamente precisa e sensível. (DASS, 2007)

No processo o vapor do analito é bombardeado por um feixe de elétrons, a colisão entre eles fornece energia às moléculas para ionizá-las, ou seja, para ocasionar a perda do elétron da molécula, formando uma espécie carregada, o íon molecular. (HOFFMANN, 2007).

Depois de produzidos os íons moleculares precisam ser separados de acordo com sua razão m/z , que é a razão entre o número de massa "m" e a carga fundamental "z" do íon. A separação dos íons ocorre no analisador de massas e esses íons são depois detectados (SKOOG, et al., 2009)

De maneira geral um espectrômetro de massas é constituído de quatro partes principais: um sistema de entrada, uma fonte de íons, um analisador de massas e um detector de íons, como mostrado na Figura 1. As espécies a serem analisadas devem estar na fase gasosa e o sistema deve ser mantido a vácuo. (HOFFMANN, 2007).

O sistema de vácuo é necessário para que os íons alcancem o detector sem que haja colisão com outras moléculas gasosas. Essas colisões poderiam ocasionar o desvio da trajetória dos íons que poderiam se chocar com as

paredes do instrumento e perder sua carga ou ainda reações indesejadas que complicariam o entendimento do espectro. Provavelmente os íons não seriam dirigidos para a posição exata de seus detectores específicos, o que falsearia o resultado analítico. (DASS,2007)

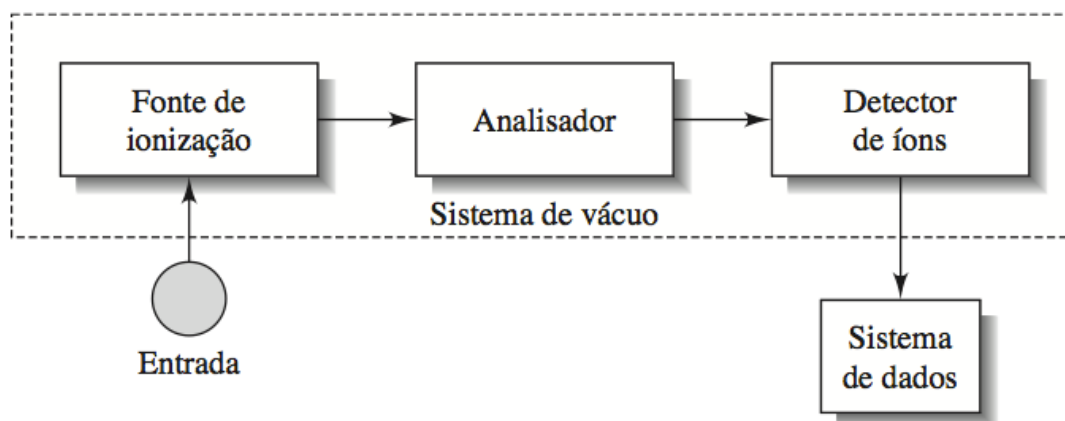


Figura 1: Componentes básicos de um espectrômetro de massas.

Fonte: (SKOOG, 2009)

2.1.2 Componentes básicos de um espectrômetro de massas

2.1.2.1 Sistemas de entrada de amostra

O sistema de entrada de amostra deve ser capaz de introduzir uma amostra representativa na fonte de íons com perda mínima de vácuo. Na maioria dos equipamentos esse sistema pode ser trocado de acordo com a natureza da amostra. (SKOOG, et al., 2009)

A seleção do sistema de entrada da amostra depende das características da mesma, uma vez que as técnicas de ionização são concebidas para moléculas em fase gasosa, a amostra precisa primeiramente ser volatilizada. É necessário, para essa escolha considerar a temperatura de ebulição da amostra e também o fato de essa ser ou não uma mistura complexa. (VanBRAMER, 1997)

2.1.2.1 Fontes de íons

A formação de íons do analito é uma etapa fundamental da espectrometria de massas. Existe uma grande variedade de técnicas que podem ser utilizadas, possibilitando a obtenção de espectros com aspectos bem diferentes. Quando há maior fragmentação das moléculas, o espectro apresenta mais picos, possibilitando informações sobre a estrutura e os tipos de grupos funcionais. Caso sejam formados íons moleculares com razões massa/carga maiores, ou seja, resultado de menor fragmentação, obtém informações mais precisas sobre a massa molecular da molécula ou moléculas do analito. (VanBRAMER, 1997)

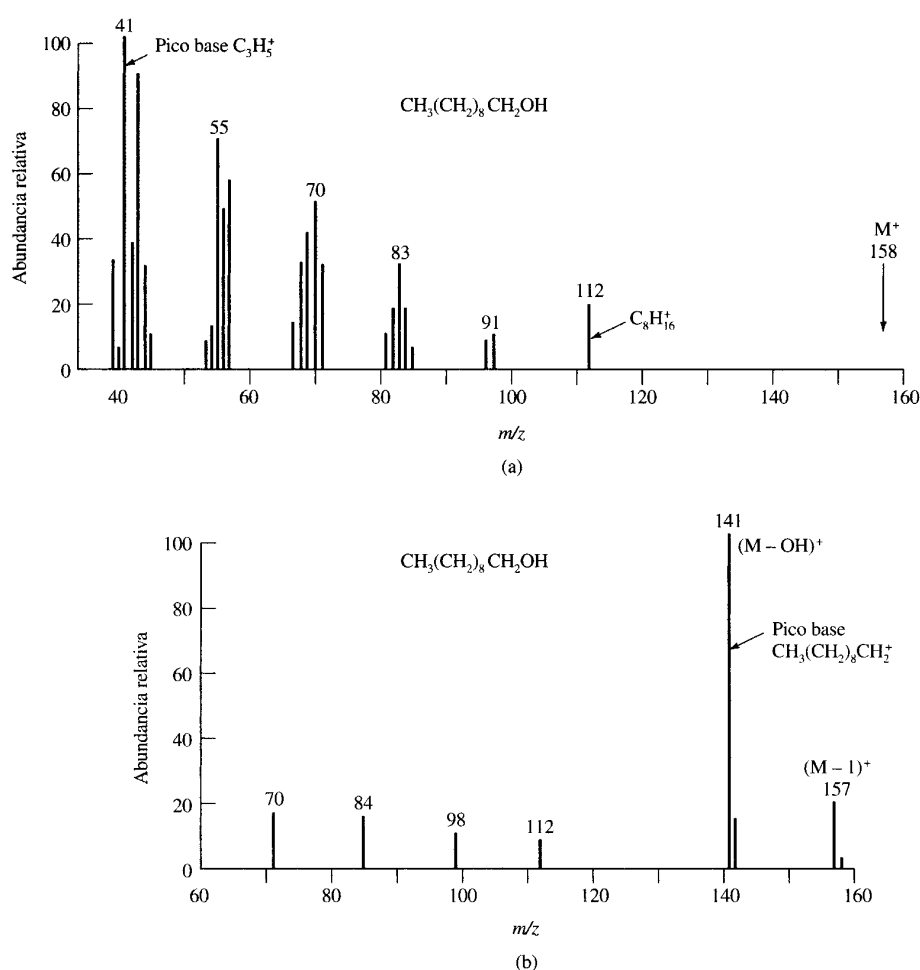


Figura 2: Espectro de massas do 1-decanol com fontes duras (a) e com fontes moles (b)

Fonte: (SKOOG, et al., 2009)

A fonte de ionização a ser utilizada depende do estado físico do analito. As fontes de fase gasosas são utilizadas quando a amostra é vaporizada

previamente, nesse caso ela deve ser estável termicamente e ter temperatura de ebulição até cerca de 500°C. As fontes de dessorção são usadas para amostras no estado sólido ou líquido, as amostras que normalmente têm massas moleculares maiores são convertidas diretamente em íons gasosos. (SKOOG, et al., 2009)

Quadro 1: Exemplos de fontes de ionização com seus respectivos agentes ionizantes

Tipo	Fontes de ionização	Agente ionizante
Fase gasosa	Ionização eletrônica(EI)	Elétrons energéticos
	Ionização química (CI)	Íons gasosos reativos
	Ionização por campo (FI)	Eletrodo de elevado potencial
Dessorção	Dessorção por campo (FD)	Eletrodo de elevado potencial
	Dessorção-ionização a laser assistida por matriz (MALDI)	Feixe de laser
	Ionização por eletronebulização (ESI)	Campo elétrico elevado

Fonte: (SKOOG, et al., 2009)

- Ionização eletrônica (EI)

Os elétrons são emitidos por um filamento de rênio, irídio ou tungstênio, aquecido devido à passagem de uma corrente elétrica. Esses elétrons são acelerados na direção de um anôdo, como mostra a Figura 3, e são interceptados perpendicularmente pelo fluxo da amostra gasosa, com a colisão ocorre a ionização. Os elétrons são coletados pelo anodo que mantém constante a emissão dos mesmos. (SKOOG, et al.,2008)

Esse tipo de ionização é de baixa eficiência devido a pequenas quantidades de íons positivos, no entanto, as fontes de ionização eletrônica são simples, estáveis e confiáveis. (GINÉ-ROSIAS, 1999)

Uma desvantagem dessa técnica é o fato de que a amostra precisa estar na fase gasosa, assim ela precisa não ter ponto de vaporização elevado ($> 100^{\circ}\text{C}$), o que limita a variedade de amostras que podem ser utilizadas. O espectro produzido apresenta maior fragmentação, sendo mais utilizado para identificação de grupos funcionais e para obtenção de informações estruturais. (SOUZA, 2008)

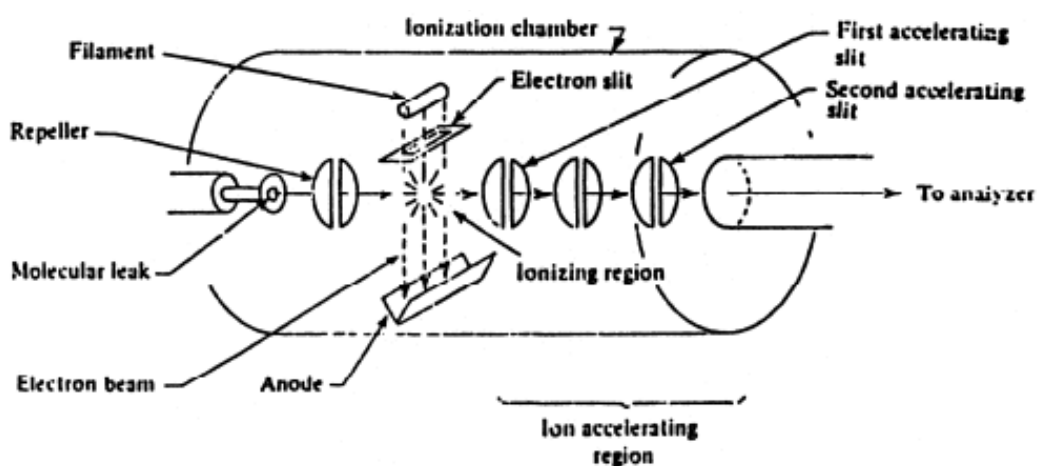


Figura 3: Fonte de ionização por impacto eletrônico e sistema acelerador de íons

Fonte: (WILLARD, et al. 1974; TRIVELIN, 2012)

2.1.2.2 Analisadores de massas

Depois de se formarem na fonte de íons, os íons são acelerados por um campo elétrico ou magnético. No analisador de massas esses são separados através de sua razão m/z . Existem diferentes tipos de analisadores, no entanto o analisador ideal é aquele que consegue detectar diferenças mínimas de massas, além de permitir a entrada de íons suficientes para gerar uma corrente iônica que possa ser medida. (VanBRAMER, 1997)

Os analisadores são descritos como contínuos ou pulsados. Entre os contínuos estão os analisadores de quadrupolo e os de setores magnéticos,

ambos transmitem uma única razão m/z selecionada para o detector. Os íons que possuem essa razão são transmitidos todos os outros são perdidos, assim como as informações a respeito desses. Os analisadores pulsados recolhem um espectro de massas inteiro a partir de um único pulso de íons o que faz aumentar o ruído. Entre os analisadores pulsados estão os analisadores de aprisionamento de íons e os de tempo de voo. (HOFMANN,2007)

- Analisadores com setor magnético

Esse tipo de analisador é capaz de desviar a trajetória e a velocidade dos íons fazendo-os passar através de um setor magnético (um espaço submetidos a um campo elétrico e um magnético perpendiculares entre si). Os íons então percorrerem uma trajetória circular, e como adquirem aproximadamente a mesma energia cinética, os de maior massa percorrem trajetórias com curvaturas menores e os com menor massa percorrem trajetórias menores curvaturas. (HOFFMANN,2007)

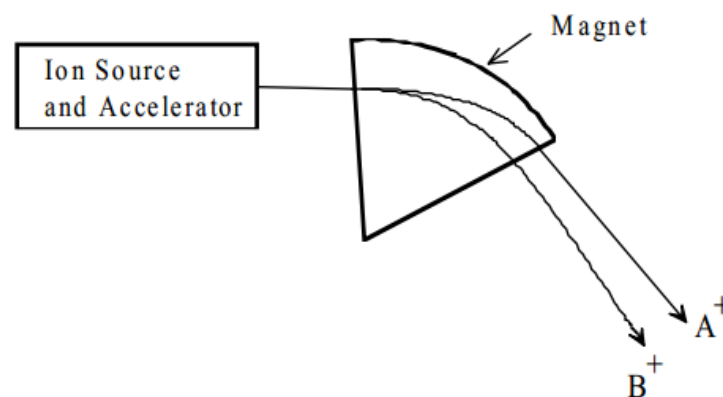


Figura 4: Analisador de setor magnético o íon com menor razão m/z (B^+) é separado do de maior razão m/z (A^+)

Fonte: (SKOOG, et al., 2009)

2.1.2.3. Detectores

Os detectores se localizam na porção final dos espectrômetros de massas. Eles atuam convertendo os feixes de íons em sinais elétricos que podem ser amplificados, armazenados e exibidos pelo sistema de dados. Estes sinais são então traduzidos em imagens. (DINIZ, 2011)

Um bom detector deve apresentar alta sensibilidade, resolução, estabilidade, baixo tempo de resposta, baixo nível de ruído e uma ampla faixa de leitura. Os detectores podem ser de dois tipos: os de ponto focal e os de plano focal. Os primeiros detectam um sinal de m/z por vez e são usados com analisadores de massa de varredura; já os segundos monitoram todos os íons o tempo todo o que resulta em melhor detecção, sensibilidade e precisão. (DASS,2007)

- Copo de Faraday

O detector copo de Faraday é um dispositivo muito simples que detecta os íons através da medição direta de carga com um eletrodo condutor, que normalmente é um copo metálico. O eletrodo coletor é ligado a um amplificador, o feixe de íons transfere sua carga, no momento do impacto com o eletrodo coletor e as correntes resultantes são amplificadas. A geometria desses coletores é projetada para minimizar os efeitos de elétrons secundários emitidos pelo impacto dos íons nas paredes internas do tubo analisador e do próprio coletor (DASS, 2007)

Um detector de Faraday exhibe a resposta de maneira lenta, porém com grande estabilidade. Portanto, este detector não é adequado para varredura, mas é altamente compatível com espectrômetros de massas por razão isotópica, onde o sinal de alta estabilidade é fundamental. Normalmente os instrumentos que fazem esta determinação necessitam de alta precisão. São construídos com tantos coletores quantas sejam as razões isotópicas analisadas. Assim, para análise de todas as razões isotópicas de carbono (ionizados nas espécies de CO_2) são usados três coletores, obtendo-se a medida simultânea da intensidade das massas $44(^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O})$, $45(^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{16}\text{O})$, $46(^{12}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O})$. Isto possibilita obter as razões das intensidades dos fluxos iônicos de interesse: I_{45}/I_{44} e I_{46}/I_{44} (as ocorrências das espécies $^{13}\text{C}^{16}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{12}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$, $^{13}\text{C}^{18}\text{O}^{18}\text{O}$ e daquelas

contendo o isótopo ^{17}O são desprezíveis). (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2005)

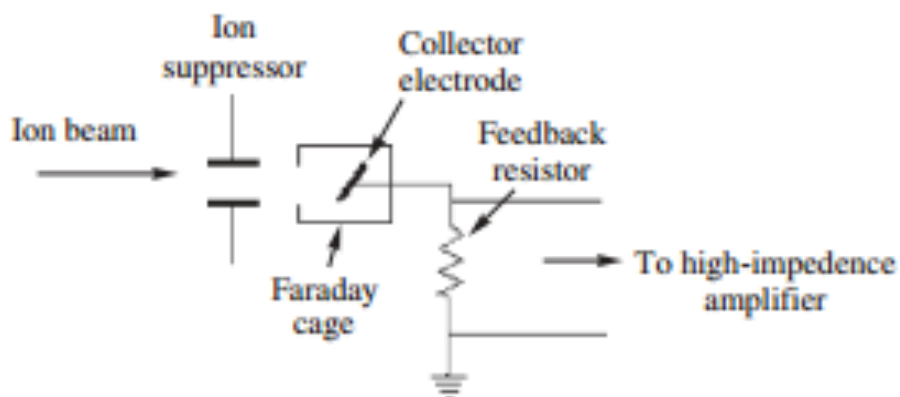


Figura 5: Representação esquemática do detector Copo de Faraday

Fonte: (DASS, 2007)

2.2. Espectrometria de massas de razão isotópica (IRMS)

A relação entre as quantidades dos isótopos estáveis de um determinado elemento pode ser medida por meio da espectrometria de massas por razão isotópica (IRMS), que utiliza um instrumento inventado por J.J. Thompson em 1910. (MICHENER, 2007)

Qualquer espectrômetro de massas, no entanto, é capaz de medir a abundância de isótopos. Um diferencial da IRMS é que nela esta medida é de alta precisão, o que é definido por um desvio padrão de 4-6 algarismos significativos. (BRENNAN, 1997)

Existem dois tipos básicos de alimentação do IRMS, que são mostrados na Figura 6, e que se diferenciam pelos seus sistemas para introdução da amostra, os de fluxo contínuos (CF-IRMS) e os de dupla entrada (DI-IRMS). (MICHENER, 2007)

O CF-IRMS permite a introdução de amostras com múltiplos componentes em diversos estados físicos e a obtenção de informações isotópicas dos elementos individualmente. O DI-IRMS possui um sistema de dupla entrada, onde de um lado são admitidas as amostras e do outro o padrão, uma

válvula comutadora as introduz na fonte de íons, alternadamente, amostra e padrão, sendo feitas as medidas de razão isotópica das mesmas. (TRIVELIN, 2001)

Um aspecto fundamental do sistema de admissão de amostra, é que esse deve ser composto de tubos capilares. Os tubos asseguram a passagem da amostra sem que haja fracionamento isotópico, isso acontece pelo fato de que há desse modo um fluxo viscoso no qual existem muitas colisões entre os átomos e, portanto uma mistura maior dos componentes, que não se separam ao longo do caminho devido a diferenças de massas entre os isótopos. (MICHENER, 2007)

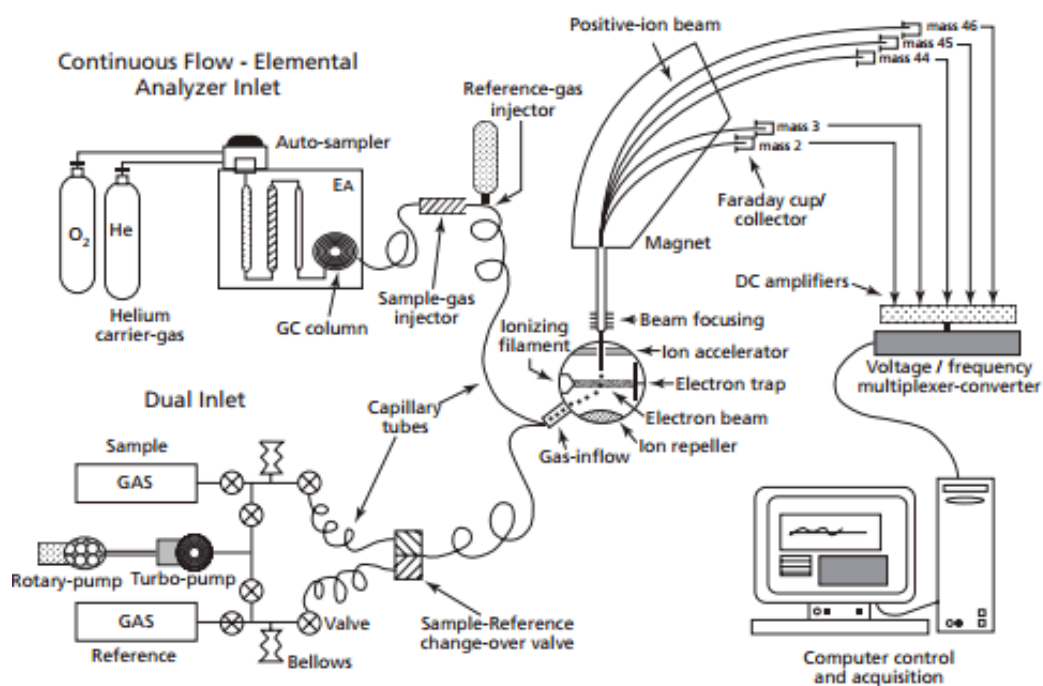


Figura 6: Princípio de funcionamento do IRMS

Fonte: (DASS, 2007)

A ionização utilizada no IRMS é a ionização eletrônica. Os íons gasosos são separados de acordo com sua razão massa/carga no analisador de setor magnético e são então detectados pelo multicoletor de copos de Faraday. (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2005)

2.3. Isótopos estáveis

2.3.1. Definição

Os isótopos são átomos de um mesmo elemento químico que possuem mesmo número atômico, porém massas diferentes, isso ocorre, pois o número de nêutrons desses átomos é distinto. (UNKOVICH et al.,2001)

Os isótopos estáveis não alteram suas massas ao longo de sua existência, mas podem ser produzidos pelo decaimento de isótopos radioativos. Já os instáveis ou radioativos, mudam suas massas por emissão de partículas subatômicas. (KENDALL et al., 1998)

Isótopos estáveis de carbono, nitrogênio, enxofre, hidrogênio e oxigênio são atualmente considerados ferramentas úteis aos pesquisadores que estudam os ciclos de matéria e energia no ambiente. A utilização desses isótopos em estudos ambientais se baseia no fato de que esses têm comportamento previsível nos diversos ecossistemas. (PEREIRA, 2007)

2.3.2 Análises Isotópicas

As análises isotópicas podem ser utilizadas para a caracterização da composição de amostras quanto à abundância de determinado isótopo ou a razão dos isótopos presentes nela. (BECKER, 2008)

A abundância dos isótopos estáveis não é sempre constante;de maneira geral os isótopos mais leves são mais abundantes, mas a razão dos menos abundantes em relação a esses últimos pode variar por fatores diversos como: fracionamento isotópico, reações de trocas isotópicas, processos geológicos durante a formação e transporte de minerais, entre outros. (MARTINELLI et al., 2009)

As análises isotópicas feitas no espectrômetro de massas MS têm sido mais utilizadas nos últimos anos devido ao desenvolvimento dos equipamentos que melhoraram a sensibilidade, os limites de detecção, a precisão. Este desenvolvimento possibilitou a detecção precisa de variações muito

pequenas na composição isotópica dos compostos que participam dos processos ambientais. (BECKER, 2008)

A medida da razão isotópica é aplicada a diversas pesquisas em diferentes campos, como no monitoramento ambiental, na datação de rochas, e também para o estudo de isótopos instáveis em duas aplicações: estudo de contaminação radioativas no ambiente e quantificação de processos utilizando esses isótopos como traçadores. (BECKER, 2008)

2.3.3 Fracionamento Isotópico

Fracionamento isotópico é o termo que define a variação da proporção entre os isótopos estáveis em determinado composto ao passar por um processo físico-químico. (MARTINELLI, 2009)

A diferença de massas dos átomos dos isótopos altera a força da ligação covalente da qual eles participam. Quando os isótopos mais leves estão envolvidos na ligação, essa tem maior frequência vibracional, portanto maior reatividade. Assim moléculas que contém isótopos mais leves são mais reativas e as moléculas que contém os isótopos mais pesados são menos reativas. (FAURE et al, 2004)

Além disso, as moléculas mais leves possuem maior velocidade do que as mais pesadas. Isso pode ser entendido considerando que todas as moléculas de um gás ideal possuem a mesma energia cinética, assim por apresentarem massas diferentes devem apresentar velocidades diferentes, a razão da variação inversamente proporcional, o que pode ser percebido pela análise da Equação 1 da energia cinética. (FAURE et al, 2004)

$$E = \frac{1}{2} mv^2$$

(Equação 1)

Assim é possível entender que nos diversos compartimentos ambientais a razão dos isótopos varia de maneira previsível de acordo com fatores como

a temperatura, pressão e as demais condições daqueles. (MARTINELLI, 2009)

2.3.4 Isótopos estáveis de hidrogênio e oxigênio

Os isótopos estáveis dos elementos possuem um isótopo principal mais abundante e um ou mais isótopos com abundância menor. A abundância dos isótopos dos elementos que compõem a molécula de água é mostrada na Tabela 1. Como na maioria dos casos os isótopos mais leves, são os mais abundantes. A baixa abundância dos isótopos pesados possibilita o uso de fontes enriquecidas destes isótopos como traçadores em estudos ambientais. (UNKOVICH et al. 2001)

Tabela 1: Abundância dos isótopos dos elementos componentes da molécula de água

Elementos	Isótopos	Abundância (%)
Hidrogênio	^1H	99,985
	^2H	0,015
Oxigênio	^{16}O	99,759
	^{17}O	0,037
	^{18}O	0,204

Fonte: (ORLOWSKI, 2010)

A água é constituída de oxigênio e hidrogênio, e possui tanto isótopos estáveis quanto isótopos instáveis. O hidrogênio possui dois isótopos estáveis ^1H e o ^2H (deutério) e o oxigênio tem três ^{16}O , ^{17}O , ^{18}O . Assim na natureza são possíveis nove moléculas compostas por isótopos estáveis, no entanto três delas ocorrem em concentrações mensuráveis, são elas: $^1\text{H}_2^{16}\text{O}$, $^1\text{H}_2^{18}\text{O}$, $^1\text{H}^2\text{H}^{16}\text{O}$. (ARAGUAS-ARAGUAS et al.: 2000;ORLOWSKI, 2010)

Estas três moléculas mais abundantes resultam em diferentes propriedades físicas na água como é mostrado na Tabela 2.

Tabela 2: Propriedades físicas das três moléculas mais abundantes de água

Propriedades	H ₂ ¹⁶ O	² H ₂ ¹⁶ O	H ₂ ¹⁸ O
Densidade [20°C;kg.m ⁻³]	910	1110	1110
Temperatura de maior densidade [°C]	3,98	11,24	4,30
Ponto de fusão [101kPa;°C]	0,00	3,81	0,28
Ponto de ebulição [101kPa;°C]	100,00	101,42	100,14
Pressão de vapor [100°C; kPa]	101	96	101

Fonte: (ORLOWSKI, 2010; UNKOVICH et al. 2001)

A composição isotópica de uma amostra natural é expressa na notação δ , de acordo com padrões internacionais de acordo com a Equação 2.

$$\delta = \frac{(R_{\text{sample}} - R_{\text{standard}})}{R_{\text{standard}}} \times 1000 \text{ [‰]}$$

(Equação 2)

(AGGARWAL et al., 2007)

Assim para água tem-se R como a razão entre os átomos mais pesados sobre os mais leves (i.e., ²H/¹H e ¹⁸O/¹⁶O) em partes por mil. R_{sample} e R_{standard} são as razões na amostra e padrão, respectivamente. Um valor positivo de δ significa que a razão isotópica da amostra é maior do que a do

padrão, enquanto que o valor negativo significa o oposto. (ORLOWSKI, 2010; KENDALL AND McDONNELL, 1998)

A isotopia hidrológica baseia-se em ferramentas isotópicas e técnicas nucleares para o estudo do ciclo da água que utilizam valores de δ para determinar características da água e também a sua origem. (AGGARWAL et al. 2007)

Em 1961 foi verificado que as águas provenientes de locais diferentes do planeta apresentavam diferentes razões $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$, devido à maior velocidade das moléculas mais leves. Além disto, verificou-se que a relação entre $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ nas águas de diferentes regiões do planeta segue uma relação linear previsível, mostrada na Figura 7 (CRAIG, 1961)

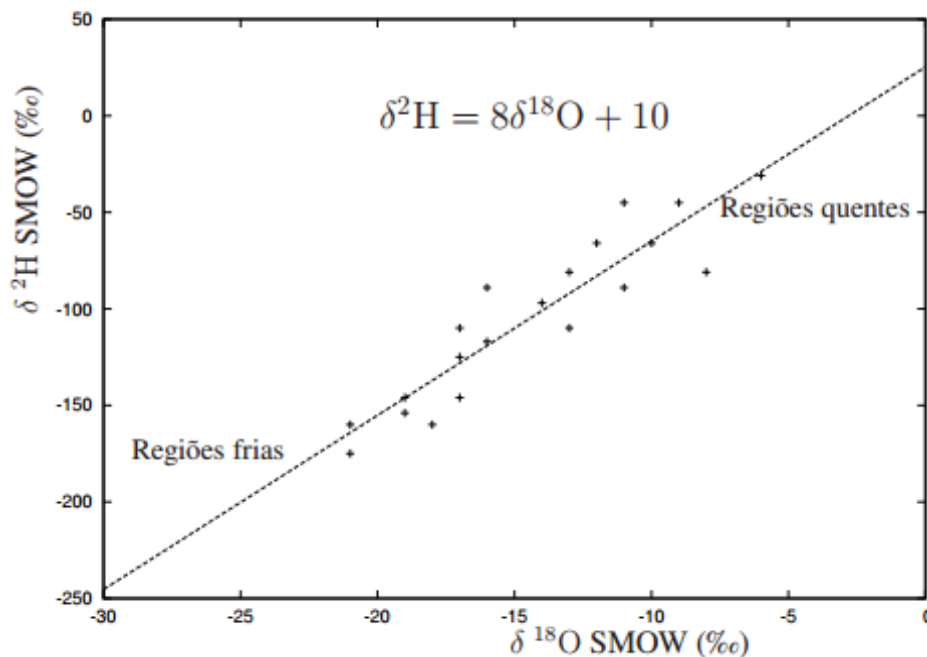


Figura 7: Linha meteórica global que apresenta os diferentes valores de $\delta^{18}\text{O}$ e $\delta^2\text{H}$ de acordo com o padrão de referência SMOW

Fonte: (FERREIRA, 2008)

A partir de uma análise do gráfico pode-se constatar que quanto mais próximo dos pólos maior o empobrecimento das águas meteóricas (termo que se refere à água da chuva) dos isótopos mais pesados. (FERREIRA, 2008)

Este mesmo efeito de empobrecimento em ^{18}O e ^2H pode ser observado em maiores altitudes e em estações mais frias do ano. Assim, no ciclo hidrológico da água os processos de evaporação e condensação constituem “impressões digitais” isotópicas da água em diferentes regiões. (FERREIRA, 2008)

2.4. Águas presentes em um reservatório de petróleo

2.4.1 Águas Conatas

São as águas que ficam aprisionadas nos poros da rocha durante a formação, estas águas não tiveram contato com a atmosfera desde a acumulação. Apresentam salinidade superior à da água do mar, já que foram soterradas com as rochas sedimentares a partir de antigos mares. (GABARDO, 2007)

2.4.2 Águas de Formação

Esta água encontra-se no espaço poroso da rocha, ela pode não ter estado presente durante a formação, além de apresentarem salinidades variáveis em relação às águas conatas. A partir do conhecimento da quantidade de sais dissolvidos nela é que se definem as características da água de injeção. (PINTO, 2012)

2.4.3 Águas de injeção

São as águas injetadas no reservatório para deslocar o óleo para os poços produtores de petróleo. Estas águas devem ser compatíveis para não produzir reações químicas quando misturadas às águas de formação. Para que sejam compatíveis as águas de injeção devem possuir a mesma composição das águas de formação. (PINTO, 2012)

2.4.4 Águas de produção

A água produção é um dos principais rejeitos das atividades de exploração e produção de óleo e gás. Estas águas são uma mistura da água da água naturalmente presente na formação geológica do reservatório de petróleo e da água injetada para extração do petróleo. Esta água tem uma composição complexa, com componentes provenientes do próprio reservatório, água do mar injetada e as substâncias usadas na produção. (GABARDO, 2007)

As águas de produção apresentam diferenças de acordo com a formação geológica e com o tempo de produção. Sendo que quanto maior o tempo de produção dos poços, mais semelhante a composição desta água à da água de injeção, já que a água de formação é retirada ao longo do processo de produção. (PINTO, 2012)

Quanto às substâncias inorgânicas, a composição é bastante semelhante a da água do mar, no entanto, a água produzida tem salinidade que chega a até quatro vezes a da água oceânica. A água de produção descartada pela PETROBRÁS- Petróleo Brasileiro S/A na costa brasileira foi caracterizada por GABARDO (2007), os dados da Tabela 3 são relativos à concentração média dos principais ânions presentes nesta e da salinidade média da mesma.

Tabela 3: Concentração dos ânions da água de produção em mg/L do período de 2005 e 2006, adaptada.

	Média das concentrações (mg/L)
Salinidade	69668
Cl ⁻	42207
SO ₄ ⁻	834
HCO ₃ ⁻	436

Fonte : GABARDO, (2007)

2.4.5 Amostras salinas sintéticas

Neste trabalho foram utilizadas amostras salinas sintéticas que foram preparadas tomando como referência os dados obtidos na Tabela 4, já que o desenvolvimento da metodologia em questão objetiva análise das águas de produção da costa brasileira. As amostras preparadas contêm: NaCl, NaHCO₃, Na₂SO₄.

2.5.Preparo de amostras

2.5.1 Importância do preparo de amostras

O preparo da amostra é uma etapa fundamental para a qualidade do método analítico. Os procedimentos para o preparo da amostra objetivam isolar e concentrar os analitos a níveis adequados para as análises químicas. (KOMATSU, 2004)

Através desses procedimentos é possível analisar elementos traços, eliminar interferentes, diminuir a complexidade da amostra, aumentar a precisão da análise e facilita a quantificação. (HARRIS,2008)

2.5.1.1 Destilação

A destilação é um processo de separação que pode ser utilizada no preparo de amostras para análises químicas, já que diminui a complexidade da amostra. (THAM, 1997)

Esta separação se torna possível quando os componentes desta amostra possuem pontos de ebulição diferentes. A diferença dos pontos de ebulição está diretamente relacionada com as diferentes interações moleculares dos componentes das misturas. (GREEN et al., 2008)

A operação de destilação pode ser utilizada tanto em nível laboratorial, quanto a nível industrial e possui diversas aplicações, na Indústria

Petroquímica, na produção de polímeros, nas indústrias de alimentos e farmacêutica, na dessalinização da água, entre outros. (GREEN et al., 2008)

- Destilação criogênica

O processamento indicado para a eliminação do sal sem alteração da razão isotópica é a destilação criogênica sob vácuo. (Thermo Fisher Scientific, 2009).

A extração dos sólidos dissolvidos a partir da destilação criogênica sob vácuo permite a obtenção de uma amostra que preserva as frações isotópicas das amostras de água. O aparato para a destilação foi feito tomando por base o que é utilizado pelo Laboratório de Física Nuclear Aplicada (LFNA), da Universidade Federal da Bahia (UFBA).

O aparato que foi montado no CDTN com a participação da autora é mostrado na figura 18, ela possui uma linha cilíndrica de aproximadamente 100 cm, ligada lateralmente a uma bomba evacuadora e inferiormente a duas linhas mais curtas com cerca de 25cm de comprimento mostrada na figura 19, independentes uma da outra, e tendo encaixados em suas extremidades dois balões de 50 ml de volume cada um. (TELLES, 2010)



Figura 8: Aparato montado para destilação criogênica.

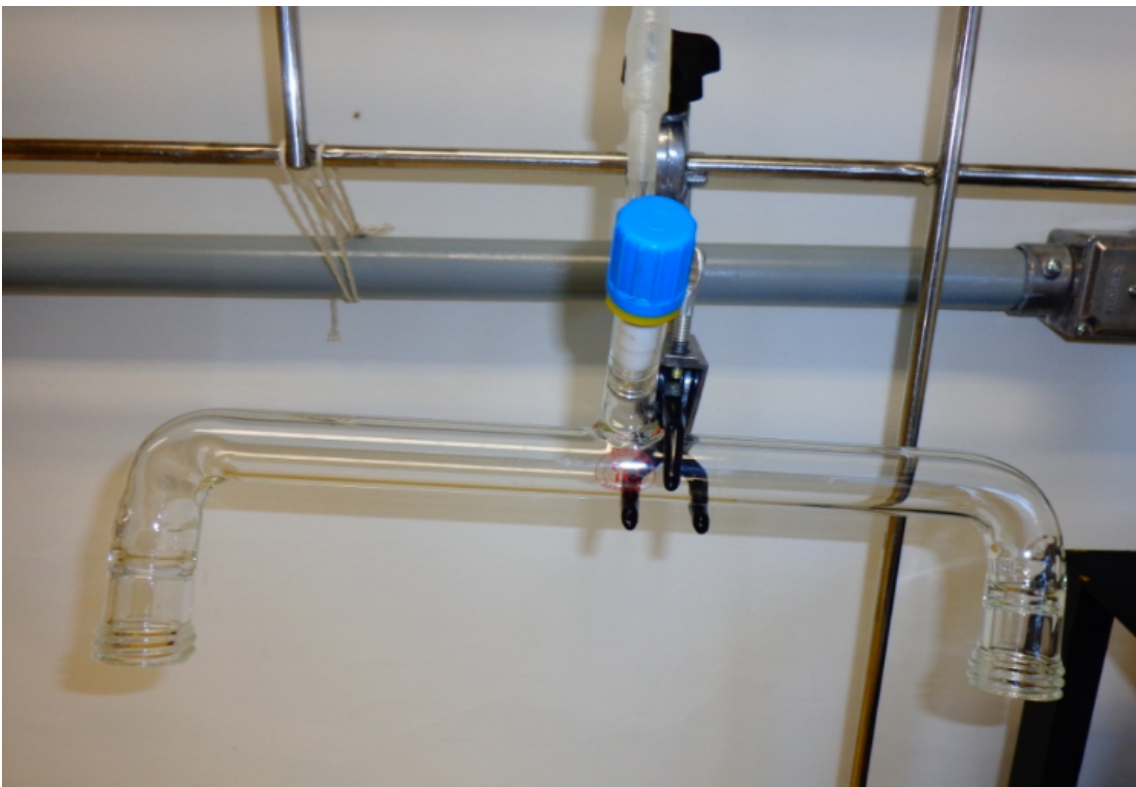


Figura 9: Fotografia de uma das linhas mais curtas.

3. MATERIAIS E METODOLOGIA

A parte experimental deste estudo foi realizada no Laboratório de Espectrometria de Massas por Razão Isotópica do CDTN/CNEN em Belo Horizonte, Minas Gerais, sob a orientação do Professor Doutor Rubens Martins Moreira e equipe.

3.1 Considerações gerais

Este trabalho foi realizado da seguinte maneira:

(i) preparo das soluções de amostras de águas salinas sintéticas; (ii) curva de calibração de condutividade das soluções salinas preparadas; (iii) destilação criogênica das amostras; (iv) análise da eficiência da remoção dos sais por destilação criogênica; (v) análises das amostras destiladas no IRMS; (vi) comparação entre as razões isotópicas das amostras de águas salinas sintéticas destiladas por destilação criogênica e uma amostra de água destilada.

3.1.1. Preparo das soluções

Foram preparadas sete soluções de água salina sintética de 1,000 Litro cada uma e concentrações salinas variadas.

Os seguintes sais foram usados na preparação das soluções:

- NaCl (PA), marca Synth, lote:121668;
- NaHCO₃(PA), marca Isofar, lote:050259;

□ Na₂SO₄ (PA), marca Vetec, lote: 0704852.

A aplicação da técnica de destilação criogênica objetiva eliminar os sais das águas de produção provenientes dos campos de petróleo da costa brasileira para posterior análise da razão isotópica no IRMS. A destilação levando a amostra à secura evita o fracionamento isotópico. Assim, os cálculos para determinar as massas que deveriam ser medidas de cada um dos sais utilizados, foram feitos levando em consideração os dados presentes na Tabela 3. Os valores de salinidade foram calculados com base na salinidade média das águas de produção no Brasil entre os anos de 2005 e 2006 (GABARDO 2007).

As soluções preparadas possuem salinidades com valores inferiores e superiores ao valor de salinidade média da água de produção com o objetivo de determinar uma faixa de concentrações para a qual a técnica de destilação criogênica é eficiente.

Tabela 4: Massa calculada e massa medida de cada um dos sais usados no preparo de 1,000 L das soluções.

	Massa calculada (g)			Massa medida(g)		
	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃	NaCl	Na ₂ SO ₄	NaHCO ₃
1 ‰	1,1596	0,02055	0,01	1,1580	0,0278	0,0101
5‰	5,79801	0,10276	0,05002	5,7987	0,1036	0,0508
10‰	11,59604	0,20552	0,100045	11,5963	0,2029	0,1036
30‰	34,78811	0,61655	0,300135	34,7797	0,6166	0,3004
50‰	57,98018	1,02758	0,500225	57,9802	1,0276	0,5005
70‰	81,17226	1,43862	0,700315	81,1729	1,4398	0,7008
90‰	104,36433	1,84965	0,900405	104,3644	1,8497	0,9007

3.1.2. Preparo da curva de calibração de condutividade das amostras preparadas

A condutividade das soluções preparadas e de uma amostra de água destilada foram medidas por um condutivímetro da marca INOLAB WTW com um eletrodo da marca Schott Instrument, como mostrado na Figura 10. O condutivímetro foi calibrado a 28 °C, solução de calibração com condutividade 1358 $\mu\text{S}/\text{cm}$. A partir dos dados da condutividade foi construído um gráfico de salinidade baseado nas concentrações de Na^+ versus condutividade.

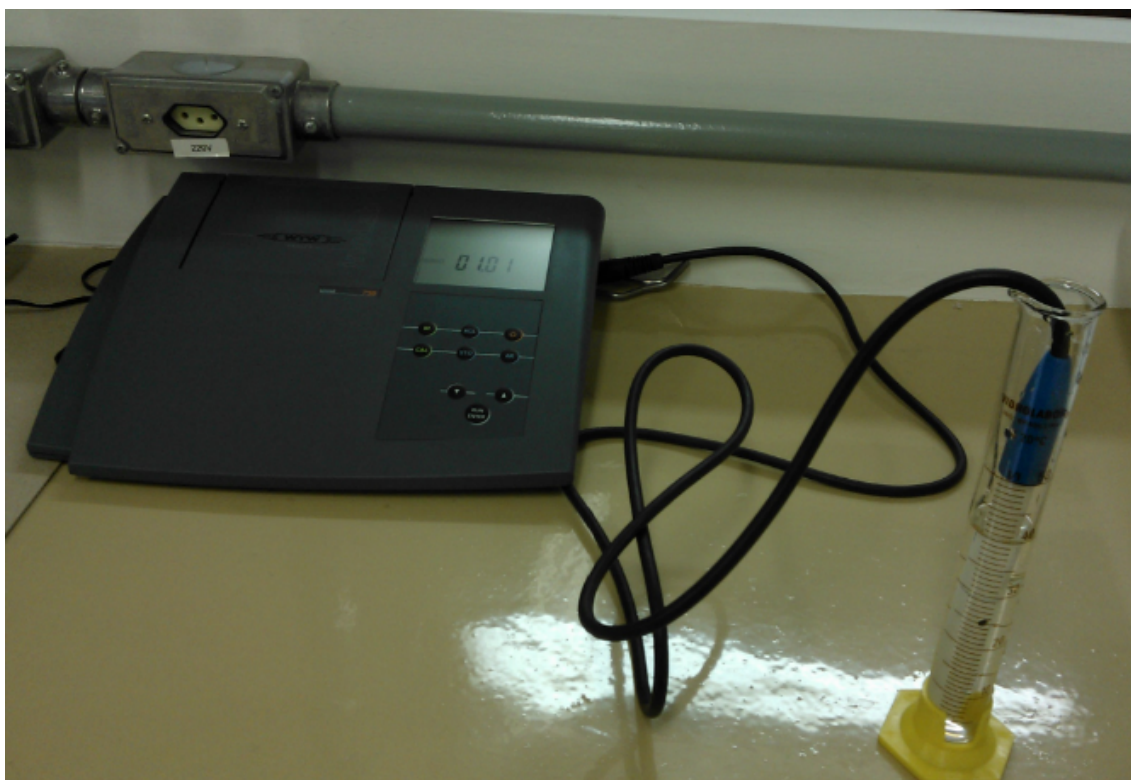


Figura 10: Medição de condutividade.

3.1.3. Destilação criogênica

Na Figura 11 é apresentada a linha de destilação criogênica.

Observa-se as válvulas (a) e (b) localizadas nas duas linhas menores (c) e (d), a bomba de vácuo (e), os recipientes térmicos (f) contendo nitrogênio líquido e o aferidor de pressão (g).

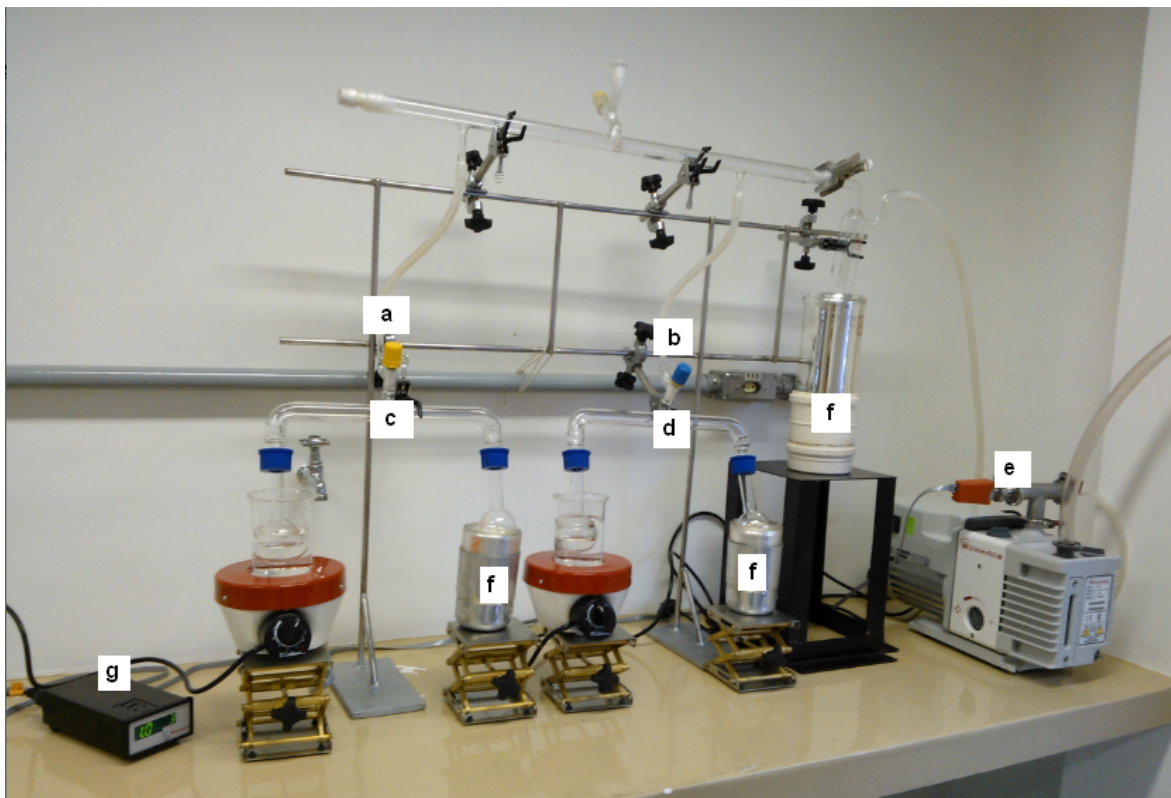


Figura 11: Linha de destilação criogênica, com identificação dos respectivos componentes.

As válvulas (a) e (b) das duas linhas menores (c) e (d) foram inicialmente fechadas e a bomba de vácuo (e) foi ligada. Um dos recipientes térmicos contendo nitrogênio líquido foi colocado no início da linha como mostra a Figura 12. Este procedimento retira os gases interferentes da linha, como o vapor de água. A pressão para iniciar o procedimento deve ser de 2×10^{-2} mbar.

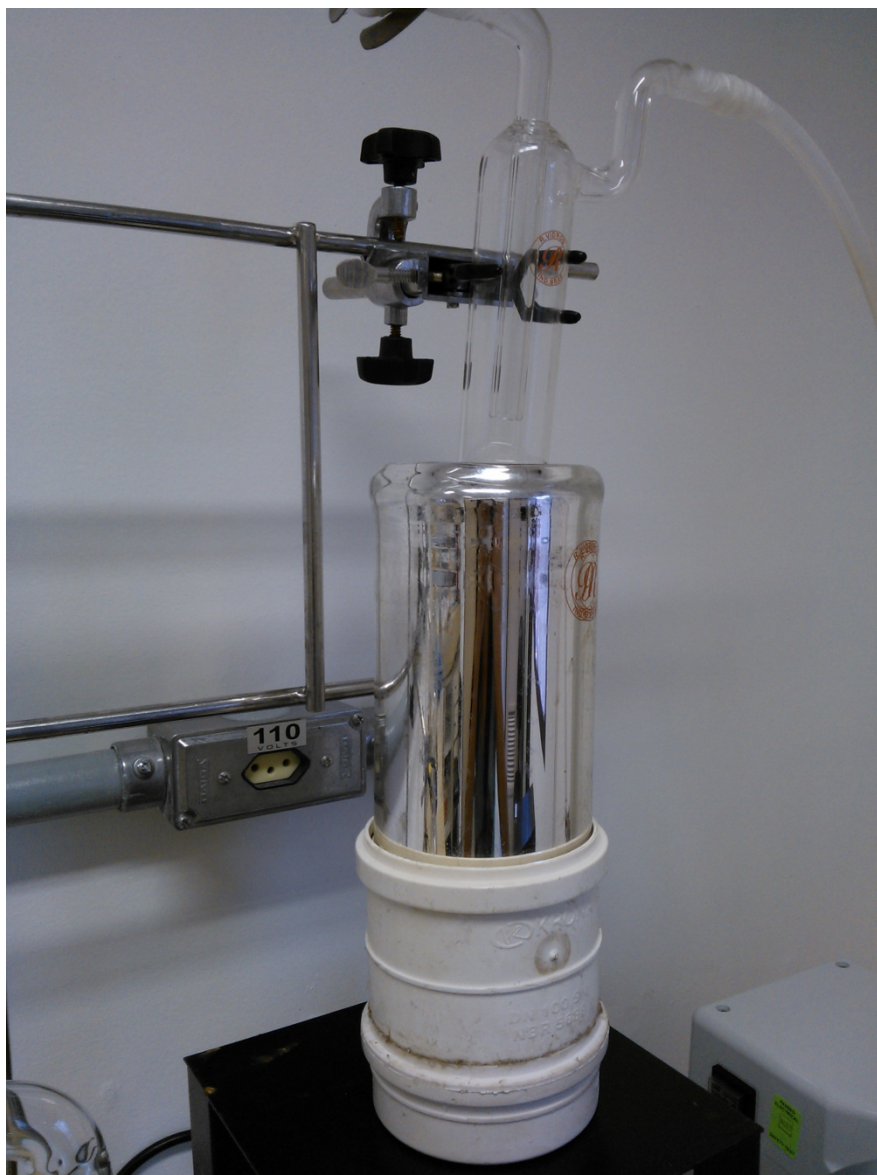


Figura 11: Recipiente térmico no início da linha, responsável por retirar os interferentes da mesma.

Balões de 6,00 mL de uma mesma amostra salina foram colocados nas extremidades das linhas menores (c) e (d). Na outra extremidade destas linhas foram colocados os balões vazios, como mostrado na Figura 13. O volume de 6,00 mL foi escolhido para o procedimento para que após a destilação houvesse volume suficiente de amostra para medição de condutividade das soluções, 12,00 mL de cada fração destilada.



Figura 13: Montagem dos balões para o início do procedimento de destilação.

O próximo passo consiste no congelamento das amostras, com nitrogênio líquido, segundo o procedimento descrito a seguir:

- Metade do balão contendo a amostra de água é imerso no nitrogênio por aproximadamente 2 minutos e em seguida todo o balão por mais 2 minutos. Este procedimento tem como objetivo evitar que a amostra congele apenas superficialmente.

Após o congelamento as válvulas (a) e (b) das linhas menores (c) e (d) foram abertas. Neste momento é possível observar um aumento da pressão, espera-se até que a mesma voltasse ao valor inicial para depois fechar as válvulas novamente.

Os balões contendo as amostras congeladas foram então aquecidos em banho maria, à temperatura de 40 °C, enquanto os balões vazios foram colocados dentro de recipientes térmicos, contendo nitrogênio, como ilustrado na Figura 14. Em função do enérgico gradiente de temperaturas e da baixíssima pressão ocorre então uma rápida e completa vaporização e transferência total da água do balão aquecido para o resfriado, com a exclusão dos sais. Nisto consiste a destilação criogênica.



Figura 14: Balões inicialmente continham as amostras, sendo aquecidos e balões vazios sendo resfriados.

Depois de observado que os balões inicialmente com as amostras salinas já não contêm vestígio de água (só sal), os mesmos podem ser retirados da fonte de calor.

Os balões anteriormente vazios e agora contendo a fração destilada são retirados dos recipientes com nitrogênio e descongelados em temperatura ambiente.

Após o descongelamento dos balões é realizada a abertura do conjunto iniciando com o recipiente que contém o sal.

A fração destilada é transferida para um frasco âmbar devidamente identificado, este frasco é vedado e abrigado em geladeira para posterior análises.

Este procedimento de destilação foi repetido para as sete amostras salinas em triplicata para cada uma das concentrações.

3.1.4 Preparo das soluções diluídas para a calibração do condutivímetro

Cinco soluções salinas sintéticas preparadas foram diluídas. Estas diluições foram necessárias, já que as amostras destiladas ficaram abaixo do limite de quantificação da primeira curva de calibração realizada. Assim o objetivo deste procedimento foi o de se chegar a uma curva de calibração na qual os valores medidos na última coluna da Tabela 6 no item 4.1.2 pudessem ser substituídos na equação de calibração obtida por regressão linear des partir dos valores de condutividade levantados com soluções na faixa de concentrações mensuráveis pelo condutivímetro.

3.1.5 Preparo da curva de calibração do condutivímetro com base nas soluções diluídas

O condutivímetro foi calibrado à temperatura de 20 °C. Os dados da condutividade foram relacionados em uma tabela com suas respectivas concentrações de Na⁺ em mg/L. A partir valores medidos foi traçado o gráfico e obtido a equação de ajuste por regressão linear.

3.1.6 Técnicas analíticas

A eficiência na remoção dos sais foi analisada através da medida de condutividade das amostras destiladas. Os valores de condutividade foram inseridos em uma curva de calibração para averiguar a salinidade em termos de [Na⁺].

As amostras destiladas foram analisadas no IRMS para verificar se o processo não alterou da razão isotópica das mesmas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Destilação Criogênica

4.1.1 Curva de calibração de condutividade das soluções salinas inicialmente preparadas

Os valores de condutividade das soluções salinas sintéticas são mostrados na Tabela 6. A salinidade foi calculada levando em consideração os dados da Tabela 5, com os quais calculou-se a concentração do íon, Na^+ em solução. Este cálculo foi feito porque o íon Na^+ está presente em todos os sais utilizados no preparo das soluções e sua concentração pode ser rigorosamente determinada.

Tabela 5: Concentração salina expressa em Na^+ (mg/L) de cada uma das soluções salinas sintéticas preparadas e suas respectivas condutividades em ($\mu\text{S}/\text{cm}$)

Identificação da amostra	Concentração Salina Na^+ (mg/L)	Condutividade ($\mu\text{S}/\text{cm}$)
1‰	465,0	2090
5‰	2325,7	9860
10‰	4651,6	18840
30‰	13954,7	51600
50‰	28258,1	80900
70‰	32563,2	107800
90‰	41864,1	125800

A partir destes valores foi traçado o gráfico que mostra a variação da condutividade das soluções em função da variação das concentrações de sais (Figura 15).

A regressão linear resulta em um valor de correlação linear $R=0,9945$. Ajustes com valores de coeficiente de correlação iguais ou superiores a 0,99 são considerados estatisticamente adequados (ANVISA, 2003).

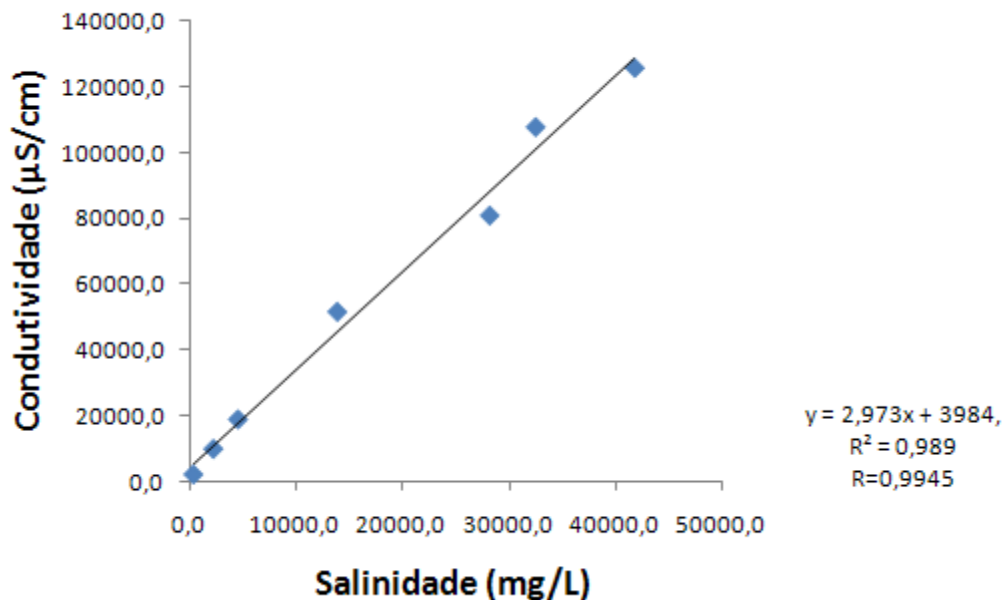


Figura 15: Regressão linear da salinidade em função da condutividade

A equação da reta permitiu a obtenção da salinidade da solução destilada, através da substituição do valor de condutividade medido após a destilação.

4.1.2 Análise das amostras destiladas usando a curva de calibração das soluções salinas inicialmente preparadas

A Tabela 6 mostra os valores de condutividade das soluções antes e após o processo de destilação criogênica.

Tabela 6: Média dos valores de condutividade obtida com destilação em triplicata

Amostra	Condutividade antes da destilação ($\mu\text{S/cm}$)	Condutividade após a destilação ($\mu\text{S/cm}$)			Média dos valores de condutividade ($\mu\text{S/cm}$)
		1	2	3	
1‰	2090	139,00	135,10	159,80	144,63
5‰	9860	13,90	14,70	12,70	13,76
10‰	18840	84,40	75,40	77,30	79,03
30‰	51600	102,20	90,30	143,00	111,83
50‰	80900	339,00	357,00	263,00	319,67
70‰	107800	541,00	657,00	651,00	616,33
90‰	125800	2380,00	1157,00	2450,00	1995,67

A partir da média dos valores de condutividade medidos das amostras destiladas seria calculada a eficiência de remoção dos sais, através da equação:

$$y = 2,973x + 3984$$

(Equação 3)

No entanto, a substituição na Equação 3 dos valores de condutividade obtidos na última coluna da Tabela 6, resultaram em valores negativos de salinidade, o que não teria sentido físico. Este fato significa que os valores estão abaixo dos limites de quantificação do método. Então, foi construída uma nova curva de calibração feita com valores de condutividade das soluções diluídas e com concentrações de Na^+ rigorosamente conhecidas. O limite de quantificação pode ser definido como a menor concentração do analito, que pode ser quantificada na amostra, com exatidão e precisão aceitáveis sob as condições experimentais adotadas. (BRITO et al., 2005)

4.1.3 Curva de calibração de condutividade das soluções diluídas

As soluções de 1‰, 5‰ e 10‰ foram diluídas na razão de 1:100, e as soluções 30‰ e 50‰ na razão de 1:10000, estas diluições foram feitas com o objetivo de se chegar a uma curva de calibração, na qual os valores medidos na última coluna da Tabela 6 pudessem ser inseridos na equação nesta curva. A Tabela 7 mostra a concentração das soluções diluídas e suas respectivas condutividades.

Tabela 7: Concentração salina expressa em Na⁺(mg/L) de cada uma das soluções salinas diluídas e suas respectivas condutividades em (μS/cm)

Concentração Salina de Na⁺(mg/L)	Condutividade (μS/cm)
1,3955	8,8
2,8258	12,8
4,6516	51,1
23,2570	121,4
46,5160	239,0

A partir dos dados da Tabela 7 foi realizado o gráfico da Figura 16, que também apresenta coeficiente de correlação superior a 0,99, valor recomendado pela ANVISA para a validação de uma metodologia analítica.

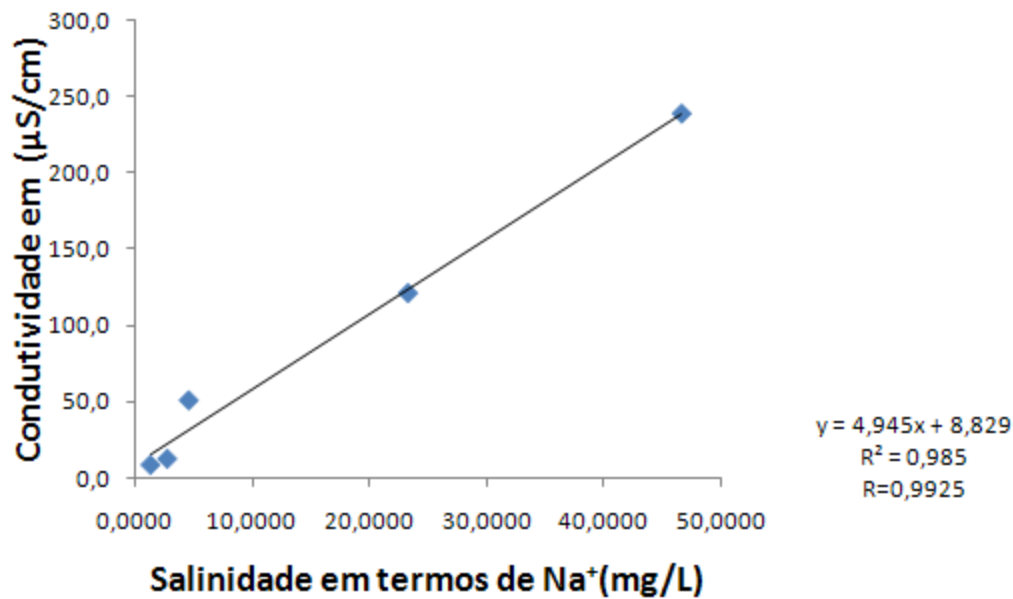


Figura 16: Regressão linear da salinidade das soluções diluídas em relação à concentração de Na⁺ (mg/L) em função da condutividade em (µS/cm)

A equação obtida pela regressão linear dos valores apresentados na Tabela 7, é a seguinte:

$$y = 4,945x + 8,829$$

(Equação 4)

4.1.4 Análise das amostras destiladas usando a curva de calibração das soluções diluídas

Através da Equação 4 foi calculada a salinidade em termos de concentração Na⁺ em mg/L das amostras destiladas. Estes resultados são apresentados na Tabela 8, que faz um comparativo entre a concentração salina das soluções salinas sintéticas e as soluções destiladas.

Tabela 8: Concentração do íon Na⁺ em mg/L antes e depois da destilação e o percentual de remoção dos sais.

Identificação das Amostras	Concentração de Na⁺(mg/L) Soluções Salinas Sintéticas	Concentração de Na⁺(mg/L) Soluções destiladas	Eficiência da remoção dos sais em % relativa à medida de Na⁺
1‰	465,0	27,4623	94,09%
5‰	2325,7	0,9972	99,96%
10‰	4651,6	14,1964	99,69%
30‰	13954,7	20,8293	99,85%
50‰	28258,1	62,8597	99,77%
70‰	32563,2	122,8516	99,62%
90‰	41864,1	401,7879	99,04%

Os cálculos para verificação da eficiência foram feitos da seguinte maneira:

- A massa de Na⁺ contida em 1L de solução salina sintética foi subtraída da massa de Na⁺ contida na solução destilada;
- O valor obtido foi dividido pela massa de Na⁺ contida em 1L de solução salina sintética;
- O valor foi multiplicado por 100.

4.1 Análises no IRMS

4.2.1 Análises das amostras destiladas e do branco no IRMS

As amostras foram analisadas de acordo com a razão isotópica do oxigênio. Esta razão foi determinada em $\delta^{18}\text{O}$ para a água destilada com a qual se produziu as amostras salinas e as amostras destiladas pela técnica criogênica. Os resultados foram mostrados na Tabela 9.

Tabela 9: $\delta^{18}\text{O}$ em partes por mil da água destilada, das amostras destiladas e os respectivos desvios.

Amostra	Água destilada	1‰	5‰	10‰	30‰	50‰	70‰	90‰
$\delta^{18}\text{O}$ (‰)	-24,23	-24,03	-23,78	-23,65	*	-24,15	-24,31	-24,24
Desvio médio	0,05	0,36	0,09	0,19	*	0,06	0,19	0,24

*Não analisado

4.2.2 Cálculo do erro relativo

O erro relativo do $\delta^{18}\text{O}$ de cada uma das amostras destiladas foi feito tomando como referência o $\delta^{18}\text{O}$ da amostra de água destilada que foi utilizada para preparar as demais soluções, branco analítico.

Tabela 10: Erro relativo das amostras destiladas quanto à alteração da fração isotópica

Amostra	1‰	5‰	10‰	30‰	50‰	70‰	90‰
Erro relativo	0,83%	1,85%	2,30%	*	0,33%	0,33%	0,04%

*Não analisado

5 CONCLUSÃO

A eficiência da remoção dos sais foi calculada e todas as destilações apresentaram valores superiores a 94%, o que indica que a destilação criogênica retira a maior parte dos sais em solução. Foi observado que a solução de salinidade de 1‰ foi a que apresentou menor porcentagem de redução dos sais. Enquanto que todas as outras tiveram resultados acima de 99%, ela apresentou resultados em torno de 94%, este fato pode ser explicado levando em consideração a baixa concentração de sais.

Os valores de condutividade das soluções destiladas foram maiores do que os da água destilada utilizada no preparo das soluções. Os resultados sugerem que para se chegar à condutividade semelhante a da água destilada seria necessário uma nova destilação.

As análises no IRMS mostraram que as amostras destiladas tiveram suas frações isotópicas pouco alteradas, fato que é comprovado pelo baixo erro relativo. A partir deste dado é possível perceber que a técnica da destilação criogênica não altera de maneira significativa a composição isotópica.

As amostras foram preparadas com antecedência, assim as mudanças de temperatura durante a realização dos procedimentos podem ter sido responsáveis pelas pequenas alterações das frações isotópicas. Este fator pode ser corrigido em posteriores experimentos preparando as amostras para análise e analisando-as logo em seguida.

6 REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Resolução RE nº 899: Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos. 2003. Disponível em: <<http://www.interfarma.org.br/site2/images/Site%20Interfarma/Informacoesdosetor/RE/Registro/2003/RE%20899-03-guia%20validacao.pdf>>

Acesso em: 15 de outubro de 2012.

AGGARWAL, P. K., GAT, J. R., FRÖHLICH, K. F. O. **Isotopes in the water cycle: past present and future of a developing science**, International Atomic Energy Agency (IAEA), 16ªed. Nova York: Springer Verlag, 2007.

BECKER, J.S; **Inorganic Mass Spectrometry: Principles and applications**. 1ª ed. Wiley-Interscience,2008.

BRENNA, J.T.; CORSO, H.J.T.; CAIMI, R.J.; **High-precision continuous-flow isotope ratio mass spectrometry**. Mass Spectrom Rev, v.16, n.6, p 227-258,1997.

BURLINGAME, A.L.; BOYD, R.K.; GASKELL, S.J.; **Mass Spectrometry**. *Anal. Chem.*, v.68 , p599 -651 ,1996.

BRITO, N., M.; AMARANTE, O.,P.; POLESE,L.;RIBEIRO,M.,L.; **Validação de métodos analíticos: estratégia e discussão**. 2005. Disponível em:<ojs.c3sl.ufpr.br/ojs2/index.php/pesticidas/.../2546> Acesso em: 20 de novembro de 2012.

CRAIG, H. **Isotopic Variations in Meteoric Waters**. Science New Series, v. 133, n. 3465, p. 1702-1703.1961

DASS,C.; **Fundamentals of contemporary mass spectrometry**. Wiley-Interscience, 2007. Disponível em: <

[http://ba333.free.fr/khira/Fundamentals%20Of%20Contemporary%20Mass%20Spectrometry%20-%20Wiley%20\(2007\).pdf](http://ba333.free.fr/khira/Fundamentals%20Of%20Contemporary%20Mass%20Spectrometry%20-%20Wiley%20(2007).pdf)>

DINIZ, M.E.R. **Uso da técnica de espectrometria de massas com ionização por eletrospray (ESI-MS) para o estudo do mecanismo de reações orgânicas e avaliação do perfil de fragmentação de bis-hidroxiiminas aromáticas.** 2011. 108p. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte.

FAURE, G.; MENSING, T.M.; **Isotopes principles and applications.** 3ª ed. Nova York: John Wiley & Sons, 2005.

FERREIRA, A.I.A.J.V.; TEIXEIRA, A.J.R.; FLORÊNCIO, M.H.F.S. **Espectrometria de Massas de Razões Isotópicas.** 2008. 298p. Tese (Doutorado em Química Analítica) Universidade de Lisboa, Lisboa. Disponível em: <http://repositorio.ul.pt/bitstream/10451/1574/1/ulsd053692_td_Ana_Ferreira.pdf> Acesso em: 20 de novembro de 2012.

GABARDO, I.T. **Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na Costa Brasileira e seu comportamento dispersivo no mar.** 2007. 235p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.

GINÉ-ROSIAS, M.F.; MENEGÁRIO, A.A.; BELLATO, A.C.D.S.; PACKER, A.P.; MIRANDA C.E.S.; ALMEIDA, C.R. **Espectrometria de massas com fonte de plasma (ICP-MS).** Apostila de Pós-Graduação em Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, Piracicaba, 2001.

GRENN, D.; PERRY, R. **Perry's Chemical Engineers Handbook.** 8ª ed. McGraw-Hill Co, 2008

HARRIS, D. C.; **Análise Química Qualitativa,** 7ª ed. LTC, 2008.

HOFFMANN, E.; STROOBANT, V.; **Mass Spectrometry: Principles and Applications.** 3ª ed. John Wiley & Sons, 2007.

KENDALL,C.; McDONNEL,J.,J.; **Isotope Tracers in Catchment Hydrology**. Amsterdam: Elsevier Science B.V.,1998

KOMATSU, E.; VAZ,J.M.; **Otimização dos parâmetros de extração para determinação multirResíduo de pesticidas em amostras de água empregando microextração em fase sólida**. Química Nova, v.27, p.720,2004.

PEREIRA,A.L.; **Isótopos estáveis em estudos ecológicos: métodos, aplicações e perspectivas**.Rev. biociên., Taubaté, v.13, n.1-2, p.16-27, 2007.

MARTINELLI,L.A.; OMETTO,J.P.H.B.; FERRAZ,E.S.; VICTORIA, R.L.; CAMARGO, P.B.; MOREIRA,Z.M.; **Desvendando questões ambientais com isótopos estáveis**. São Paulo: Oficina de textos, 2009.

MICHENER, R.; LAJTHA, K.; **Stable Isotopes in Ecology and Environmental Science**. 2ª ed. Victoria: Blackwell Publishing, 2007.

ORLOWSKI,N.; **Construction and specification of a cryogenic vacuum extraction device for application in stable water isotope analysis**. 2010.85p. Dissertação (Mestrado em Gestão de Recursos Ambientais). Justus-Liebig-Universität Gießen, Giessen.

PINTO, A. M. F. **Determinação da saturação residual de óleo através da variação da concentração de radônio na água de produção**.2012.202p. Tese (Doutorado em Engenharia Química) Universidade Estadual de Campinas, Campinas.

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R.; **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Thomson.8ª ed, 2008

SKOOG, D.A.; WEST, D.M.; HOLLER, F.J.; CROUCH, S.R.; **Princípios da Análise Instrumental**. São Paulo: Bookman.6ª ed, 2009

SOUZA, L.M. **Aplicações da Espectrometria de Massas e da Cromatografia Líquida na Caracterização Estrutural de Biomoléculas de Baixa Massa Molecular.** 2008.164p. Tese (Doutorado em Ciências-Bioquímica). Universidade Federal do Paraná, Curitiba.

Thermo Fisher Scientific, 2005, Operating Manual, Bremen Delta V Advantage

Thermo Fisher Scientific, 2009, Gas Bench II Operating Manual, Bremen

TELLES, D.R.S.; **Caracterização Isotópica de Água de Formação de um Campo de Petróleo da Bacia do Recôncavo.** 2010.50p. Dissertação (Mestrado em Ciência em Geofísica) Universidade Federal da Bahia, Salvador.

TRIVELIN, P.C.O.; **Espectrometria de massas por deflexão magnética para determinação de razão isotópica de elementos.** Apostila de Pós-Graduação em Energia Nuclear na Agricultura, CENA/USP, Piracicaba, 2001

UNKOVICH, M.; PATE, J.; McNEILL, A.; GIBBS, D.J.; **Stable isotope techniques in the study of biological processes and functioning of ecosystems, Fundamentals of stable isotope chemistry and measurement.** 1ª ed. Amsterdã: Kluwer Academic Publishers, 2001

Van BRAMER, S., E., V.; **An Introduction to Mass Spectrometry.** Widener University. 1997. Disponível em: < <http://science.widener.edu/~svanbram> > Acesso em: 15 de outubro de 2012.