

**DESENVOLVIMENTO DE TRAÇADORES
ATIVÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM
RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA DE
RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO**

POLYANA FABRÍCIA FERNANDES MARTINS

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
Ciência e Tecnologia das Radiações Minerais e Materiais
– Meio Ambiente com Aplicações de Técnicas Nucleares.

Orientador: Rubens Martins Moreira

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
CENTRO DE DESENVOLVIMENTO DA TECNOLOGIA NUCLEAR
Programa de Pós-Graduação em ciência e tecnologia das radiações minerais e materiais

**DESENVOLVIMENTO DE TRAÇADORES ATIVÁVEIS PARA
APLICAÇÃO EM RECUPERAÇÃO SECUNDÁRIA DE
RESERVATÓRIOS DE PETRÓLEO**

POLYANA FABRÍCIA FERNANDES MARTINS

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para
obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de
Ciência e Tecnologia das Radiações Minerais e Materiais
– Meio Ambiente com Aplicações de Técnicas Nucleares

Orientador: Rubens Martins Moreira

BELO HORIZONTE

2005

À minha família, amigos do coração e
Élton Cordeiro dos Santos
que são a minha base, minha força.

Agradecimentos

À todos os meus professores que muito me acrescentaram e em especial aos meus orientadores de iniciação científica Humberto Stumpf, Bernadette Passos e Maria José de Sousa que despertaram em mim o gosto pela ciência.

À Amenônia Maria Ferreira Pinto por ter me dado a oportunidade de entrar para o CDTN/CNEN como bolsista e pelo apoio.

À Rubens Martins Moreira pela orientação, apoio, paciência e atenção durante todo o tempo.

Aos colegas de sala Thiago de Oliveira, Bernardo Brito e Bruno Garcia que de alguma forma participaram e estiveram comigo durante um período.

Às amigas queridas e também companheiras de sala Elaine Henriques, Cintia Freitas e Gilmara Alvarenga com as quais pude contar em todos os momentos.

Aos colegas de mestrado que iniciaram esta caminhada junto comigo pelos momentos de convívio e ajuda.

À Jaqueline Martins, amiga de todas as horas, pela amizade, companheirismo, horas de terapia e por estar sempre pronta a me ajudar.

À Denise Floresta pelo carinho, grande amizade e por estar sempre presente me auxiliando.

À amiga Juliana Mazzeiro por estar presente nos grandes momentos de minha vida.

À Virginia Rodrigues, Nívia Lima e Lenira Ferreira não só pelo auxílio como bibliotecárias em tantos momentos mas também pela amizade.

À Estefânia Martins e Valéria Rodrigues pelas análises no infravermelho.

À Caio Belo pelo auxílio com as aulas de inglês além da amizade.

À Zildete Rocha pelo carinho e pela ajuda nos tratamentos estatísticos juntamente com Cláudia Marques.

Ao CENPES/PETROBRÁS por ter contribuído para a realização desta pesquisa.

À Ângela Amaral, Maria Ângela Menezes, Geraldo Kastner e ao pessoal do reator sem os quais as análises por ativação neutrônica não seriam possíveis.

À CNEN pela concessão de bolsa durante a realização deste trabalho.

À todos estes e àqueles que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho fosse concluído.

À Deus por ter sempre colocado as pessoas certas em meu caminho.

Ter Consciência do tempo que se vive nos domínios
do saber significa haver transcendido a escravidão a
que é submetido o homem em sua ignorância.
(Carlos Bernardo González Pecotche)

RESUMO

Um campo interessante para aplicação de técnicas nucleares devido à complexidade dos problemas a serem estudados e importante devido ao forte impacto econômico e estratégico é a indústria de petróleo. Pelas técnicas nucleares podem ser obtidas informações preciosas. A utilização de traçadores auxilia a caracterização de um reservatório de petróleo e permite que se tomem posteriormente decisões importantes para o processo de recuperação deste recurso natural.

O estudo é feito em uma malha envolvendo poços injetores e produtores, mas com um único traçador não é possível discriminar a contribuição de diferentes injetores para um determinado produtor. Devido a necessidade de se ter vários traçadores para serem usados na recuperação de poços de petróleo é proposto o desenvolvimento de traçadores ativáveis.

Foram escolhidos para serem usados como traçadores elementos do grupo dos terras raras lantânio (La) e európio (Eu) por apresentarem elevada seção de choque e facilidade de obtenção. Estes elementos foram complexados com quelantes orgânicos para diminuir o grau de perdas ou retardo do traçador em relação à fase aquosa. Esses quelantes são os ácidos aminopolicarboxílicos EDTA, DTPA e DOTA.

Para verificar se ocorreu a complexação foi feita análise por espectrometria no infravermelho. Com o resultado observou-se que houve a complexação em todas as amostras.

Para separar interferentes como sódio, cloro e bromo presentes na água de produção foi utilizado um processo de coprecipitação. O processo foi eficiente já que conseguiu precipitar os terras raras separando-os do sódio e bromo presentes na água.

Para verificar a partição do traçador com a fase oleosa e a fase aquosa foi realizado o teste de partição e em seguida calculado o coeficiente de partição (K_{ao}) para todos os complexos (traçadores) em todos os testes.

Foi realizado um teste em corpo de prova para determinar os parâmetros de interação do traçador candidato com a rocha. Foram utilizados como traçador o trítio, La-EDTA e cloreto de európio. No caso do trítio, que serviu como referência para avaliação dos demais traçadores, não ocorreu retenção do traçador no interior dos poros do corpo de prova. Para o cloreto de európio e La-EDTA observou-se a ocorrência de adsorção nas superfícies internas dos poros do corpo de prova, seguida de dessorção.

ABSTRACT

The application of nuclear techniques to the oil industry has both scientific and economical interest due to the complexity of the questions that have to be answered and to the strong economic and strategic impact of the fuel production activity. Valuable information can be obtained employing nuclear methods. In particular, they are instrumental in describing detailed flow patterns and other features of oil reservoirs that are unattainable to other methods. Besides, the information they provide substantiate more sound decisions on actions related to the recovery of this important natural resource.

Tracer studies in oil fields are performed in a net of injection and producing wells. Thus, the use of only one tracer species would not discriminate the contributions of distinct injector wells to the response of a given production well. Hence, a multi-tracer experiment is required, and in to meet this purpose the use of activable tracers is proposed.

As additional tracers lanthanum (La) and europium (Eu) were chosen from the rare earth series due to their large neutron cross sections and availability. In order to decrease losses to the oil phase and retardation of the tracer relatively to the aqueous phase, these elements were complexed with organic chelating ligands: the polyamino-carboxylic acids EDTA, DTPA, and DOTA.

Infrared spectrometry was used to check complexation. Its results showed that complexation occurred in all the samples.

A coprecipitation process was used to eliminate interfering agents such as sodium, chlorine, and bromine present in the water. The procedure proved to be efficient since it succeeded in precipitating the rare earths, thus separating them from the sodium and bromine dissolved in the water.

In order to check the partition of the tracer between the aqueous and organic phases, tests were carried stirring the two phases together and measuring the tracer concentrations in the aqueous phase; the partition coefficient was (K_{ao}) then calculated for all the combinations of the two lanthanides and three ligands.

Continuous tests pumping the tracer through reservoir rock samples were also carried. Tritiated water was used as a reference tracer and the lanthanides employed were in form of La-EDTA and EuCl_3 . The last two were somewhat retarded due to adsorption followed by desorption in either the rock or oil phases

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Malhas “ <i>five spot</i>	19
Figura 2 – Esquema da área do projeto piloto de injeção de polímeros de Carmópolis.....	28
Figura 3 – Representação esquemática de um espectrômetro gama.....	34
Figura 4 – Abundância dos elementos terras raras.....	36
Figura 5 – Estrutura do $\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$	39
Figura 6 – Fórmulas estruturais dos complexantes orgânicos DCTA, NTA, EGTA, DTPA, EDTA e DOTA.....	45
Figura 7 – Esquema do teste em corpo de prova.....	57
Figura 8 – Montagem feita pelo CENPES/PETROBRÁS para o teste em corpo de prova.....	57
Figura 9 – Corpo de prova e sistema coletor de amostras.....	58
Figura 10 – Espectro do EDTA na região do infravermelho.....	61
Figura 11 – Espectro do Eu-EDTA (2:1) na região do infravermelho.....	61
Figura 12 – Espectro do La-EDTA (2:1) na região do infravermelho.....	62
Figura 13 – Espectro do DTPA na região do infravermelho.....	62
Figura 14 – Espectro do La-DTPA (2:1) na região do infravermelho.....	63
Figura 15 – Espectro do Eu-DTPA (2:1) na região do infravermelho.....	63
Figura 16 – Espectro do DOTA (2:1) na região do infravermelho.....	64
Figura 17 – Espectro do Eu-DOTA na região do infravermelho.....	64
Figura 18 – Espectro do La-DOTA (2:1) na região do infravermelho.....	65
Figura 19 – Coeficientes de partição dos complexos de lantânio e európio.....	79
Figura 20 – Perfil do traçador trítio injetado no teste 1 em corpo de prova.....	82
Figura 21 – Perfil do traçador trítio injetado no teste 2 em corpo de prova.....	82
Figura 22 – Perfil do traçador trítio injetado no teste 3 em corpo de prova.....	83
Figura 23 – Perfil do traçador de cloreto de európio injetado no teste em corpo de prova.....	84
Figura 24 – Perfil do traçador de La-EDTA injetado no teste em corpo de prova.....	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades isotópicas do lantânio.....	41
Tabela 2 – Propriedades isotópicas do európio.....	42
Tabela 3 – Concentração de padrões e taxa de contagem corrigida ^{140}La -EDTA.....	66
Tabela 4 – Concentração das amostras de ^{140}La -EDTA na fase aquosa.....	67
Tabela 5 – Concentração de padrões e taxa de contagem corrigida ^{152}Eu -EDTA.....	70
Tabela 6 – Concentração das amostras de ^{152}Eu -EDTA na fase aquosa.....	70
Tabela 7 – Concentração de padrões e taxa de contagem corrigida ^{140}La -DTPA.....	71
Tabela 8 – Concentração das amostras de ^{140}La -DTPA na fase aquosa.....	72
Tabela 9 – Concentração de padrões e taxa de contagem corrigida ^{152}Eu -DTPA.....	73
Tabela 10 – Concentração das amostras de ^{152}Eu -DTPA na fase aquosa.....	74
Tabela 11 – Concentração de padrões e taxa de contagem corrigida ^{140}La -DOTA.....	74
Tabela 12 – Concentração das amostras de ^{140}La -DOTA na fase aquosa.....	75
Tabela 13 – Concentração de padrões e taxa de contagem corrigida ^{152}Eu -DOTA.....	76
Tabela 14 – Concentração das amostras de ^{140}Eu -DOTA na fase aquosa.....	77
Tabela 15 – Coeficientes de partição.....	78
Tabela A1 – Análise por ativação neutrônica – Teste de partição ^{140}La -EDTA.....	92
Tabela A2 – Análise por ativação neutrônica – Teste de partição ^{152}Eu -EDTA.....	93
Tabela A3 – Análise por ativação neutrônica – Teste de partição ^{140}La -DTPA.....	94
Tabela A4 – Análise por ativação neutrônica – Teste de partição ^{152}Eu -DTPA.....	95
Tabela A5 – Análise por ativação neutrônica – Teste de partição ^{140}La -DOTA.....	96
Tabela A6 – Análise por ativação neutrônica – Teste de partição ^{152}Eu -DOTA.....	97

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 – Curva de calibração para ^{140}La -EDTA.....	67
Gráfico 2 – Curva de calibração para ^{152}Eu -EDTA.....	70
Gráfico 3 – Curva de calibração para ^{140}La -DTPA.....	72
Gráfico 4 – Curva de calibração para ^{152}Eu -DTPA.....	73
Gráfico 5 – Curva de calibração para ^{140}La -DOTA.....	75
Gráfico 6 – Curva de calibração para ^{152}Eu -DOTA.....	76

APRESENTAÇÃO

A presente dissertação trata do desenvolvimento de traçadores ativáveis, focada nos elementos lantanídeos, com vistas à avaliação do desempenho dos processos de injeção de água (*flooding*) na recuperação secundária de reservatórios de petróleo. Parte fundamental do trabalho consiste no estudo de agentes complexantes que mantenham estes elementos na fase aquosa, sem ser adsorvidos nas superfícies dos poros das rochas e minimizando a partição dos mesmos com a fase orgânica.

O trabalho envolve a escolha de lantanídeos e de agentes complexantes adequados, o processo de complexação em si, os testes de ativação neutrônica e a mensuração dos coeficientes de partição água-óleo dos lantanídeos complexados.

Conseqüente com esta proposta, o Capítulo 1 contém uma breve apresentação da operação de recuperação em reservatórios de petróleo, do emprego de traçadores para avaliá-la e dos objetivos do presente trabalho.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica do assunto. Discorre-se sobre a produção do petróleo contido nos reservatórios e sobre o desenvolvimento de traçadores representativos do comportamento da água injetada. Comenta-se ainda a metodologia dos traçadores ativáveis e sua detecção pela metodologia da ativação neutrônica. Avalia-se a serventia dos elementos terras raras e especificamente o lantânio e európio, que foram os elementos utilizados como traçadores complexados a quelantes orgânicos. Ainda é apresentada uma seção sobre espectrometria na região do infravermelho, que foi a técnica utilizada para a verificação da ocorrência de complexação dos lantanídeos com os quelantes orgânicos.

No Capítulo 3 é descrita a metodologia, os materiais e equipamentos, os reagentes, as soluções e o preparo daquelas utilizadas no trabalho. É descrito como é realizado o teste dinâmico em corpo de prova que é um teste de adsorção dos traçadores pela rocha do reservatório. É apresentado um esquema simplificado da aparelhagem. Comentam-se: a) os procedimentos de preparo das amostras para análise no infravermelho, b) o teste de partição, c) o processo de coprecipitação e d) análise das amostras por ativação neutrônica.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados de todos os testes realizados no trabalho, bem como a análise dos mesmos. No capítulo 5 explicitam-se as conclusões obtidas.

É incluído um Apêndice onde são mostradas as tabelas com os dados completos utilizados nas análises por ativação neutrônica para o teste de partição. Finalmente é reproduzido o texto de um trabalho baseado neste estudo, que foi enviado para o 3^o Congresso Brasileiro P&D em Petróleo e Gás, a ser realizado em Salvador de 02 a 05 de outubro de 2005.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	18
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	22
2.1	O Petróleo.....	22
2.2	Traçadores.....	24
2.3	Utilização de traçadores pela Petrobrás.....	27
2.4	Ativação neutrônica.....	30
2.5	Terras raras.....	34
2.5.1	Lantânio.....	39
2.5.2	Európio.....	41
2.5.3	Complexantes orgânicos.....	43
2.5.4	Espectrometria na região do infravermelho.....	45
3	METODOLOGIA.....	49
3.1	Materiais e equipamentos.....	49
3.2	Reagentes e soluções.....	50
3.3	Preparo e padronização de soluções.....	51
3.3.1	Preparo de soluções.....	51
3.3.1.1	Soluções de lantânio (La) e Európio (Eu).....	51
3.3.1.2	Solução de carbonato de bismuto.....	51
3.3.1.3	Solução de nitrato de amônio 0,05%.....	51
3.3.1.4	Solução de amônio 5N.....	51
3.3.1.5	Solução de ácido oxálico.....	52
3.3.1.6	Solução padrão de lantânio (La) para análise por ativação neutrônica.....	52
3.3.1.7	Solução padrão de európio (Eu) para análise por ativação neutrônica.....	52

3.3.2	Padronização das soluções estoque.....	52
3.3.2.1	Precipitação com oxalato.....	52
3.3.2.2	Padronização direta.....	53
3.3.3	Complexação dos terras raras com os ácidos aminopolicarboxílicos.....	53
3.3.3.1	Complexação de lantânio (La) com EDTA.....	53
3.3.3.2	Complexação de európio (Eu) com EDTA.....	53
3.3.3.3	Complexação de lantânio (La) com DTPA.....	54
3.3.3.4	Complexação de európio (Eu) com DTPA.....	54
3.3.3.5	Complexação de lantânio (La) com DOTA.....	54
3.3.3.6	Complexação de európio (Eu) com DOTA.....	54
3.3.4	Processo de coprecipitação.....	55
3.3.5	Preparação de amostras para análise no infravermelho.....	55
3.3.6	Preparação de amostras para teste de partição.....	55
3.3.6.1	Preparação de soluções do complexo em diferentes concentrações.....	56
3.3.6.1.1	Complexos de lantânio (La) e európio (Eu).....	56
3.4	Teste em corpo de prova.....	56
3.4.1	Esquema simplificado da aparelhagem.....	56
3.4.2	Teste de deslocamento.....	59
3.5	Análise por ativação neutrônica.....	59

4	RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS.....	60
4.1	Padronização das soluções de lantânio e európio.....	60
4.2	Espectrometria no infravermelho.....	60
4.3	Teste de Partição.....	65
4.3.1	Teste de partição La-EDTA.....	66
4.3.2	Teste de partição Eu-EDTA.....	69
4.3.3	Teste de partição La-DTPA.....	71
4.3.4	Teste de partição Eu-DTPA.....	73
4.3.5	Teste de partição La-DOTA.....	74
4.3.6	Teste de partição Eu-Dota.....	76
4.4	Teste de coprecipitação.....	80
4.5	Teste em corpo de prova.....	80
5	CONCLUSÃO.....	86
6	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88
7	APÊNDICES.....	91
7.1	APÊNDICE A – Resultados das análises por ativação efetuadas no teste de partição.....	91
7.2	APÊNDICE B – Otimização dos volumes dos solventes na determinação de coeficientes de partição.....	98

1 INTRODUÇÃO

Uma das aplicações mais significativas dos traçadores às atividades de produção de petróleo diz respeito à avaliação da eficiência dos métodos de recuperação secundária em reservatórios, ou seja: a eficiência dos procedimentos nos quais são injetados fluidos nos reservatórios para expelir os residuais de hidrocarbonetos ainda retidos nos poros da formação após esta ter perdido a pressão inicial responsável pela surgência espontânea na fase inicial, ou primária, da exploração. Para a avaliação desta recuperação, dita secundária, adiciona-se um traçador ao fluido expelidor introduzido no reservatório através de um poço de injeção e posteriormente mede-se o teor do traçador nos poços de produção presumivelmente conectados àquele poço injetor. Destarte é possível obter informações de natureza:

- Qualitativa: interconexões entre poços injetores e produtores, direções preferenciais de fluxo do fluido expelidor, existência de regiões não varridas pelo fluxo;
- Quantitativa: contribuição dos poços injetores vizinhos para a vazão de um determinado poço produtor, teor de óleo residual permanecendo no reservatório, índice de recuperação, etc.

A vazão de produção depende do diferencial de pressão entre a zona permeável e o fundo do poço, da permeabilidade média, da espessura da camada produtora e da viscosidade do petróleo.

Ao se iniciar a exploração, o reservatório está sob pressão e o óleo cru jorra naturalmente; esta é denominada a fase de produção primária do petróleo. Nesta fase são extraídos por volta de 25% do petróleo armazenado em uma formação. Os 75% restantes permanecem inseridos nos poros e fissuras das rochas da formação (BJÖRNSTAD, 2000).

Para que seja possível extrair este óleo residual é necessário injetar um fluido que o empurrará para fora de sua formação. 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 é injetada em poços denominados injetores, para criar um gradiente de pressão e forçar o deslocamento do petróleo remanescente em direção a poços produtores. 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 4 produtores e que por este motivo recebe o nome de *five spot*.

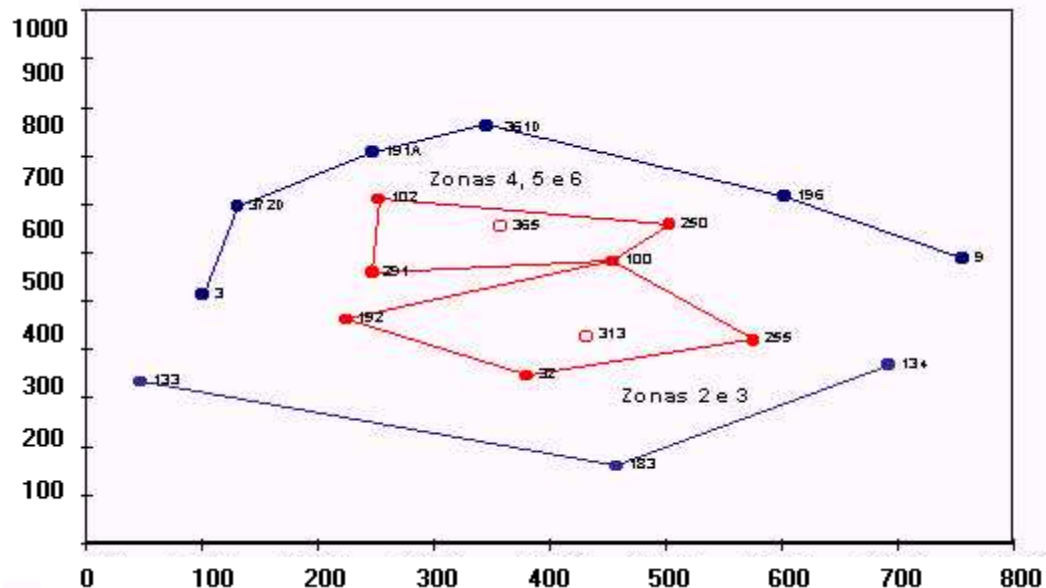


FIGURA 1 - – Duas malhas *five spot* em torno de poços injetores numerados como 313 e 365. Os outros poços poços com cor azul são poços periféricos suscetíveis de serem influenciados pelos poços produtores em questão.

A contribuição dessa fase, conhecida como recuperação secundária, pode chegar até 50% de extração do petróleo ainda contido na formação (BJØRNSTAD, 2000). E para otimizar a recuperação nesta fase secundária da extração vem sendo cada vez mais difundido o uso de traçadores. Isto porque traçadores podem fornecer informações sobre o que se passa em toda a extensão entre o poço de injeção e o de produção, o que não é possível obter com outros métodos geofísicos ou de qualquer outra natureza, os quais fornecem informações de natureza puntual .

Sendo a água o fluido injetado, o trítio na forma de água tritiada , representado por HTO onde o T designa o isótopo ^3H , comporta-se como um traçador ideal. A água tritiada possui baixo limite de detecção, manipulação fácil e segura devido à baixa energia da radiação emitida (emissor beta, $E_{\beta, \text{Max}} = 18 \text{ KeV}$), custo relativamente baixo e meia-vida (12,26 anos) condizente com o tempo para ser utilizado no reservatório (ROWHER,1980).

No entanto, como um campo de produção de petróleo consiste de vários poços de injeção e produção, não é possível com um traçador apenas, discriminar a contribuição de diferentes injetores para um determinado poço produtor. Por essa razão a utilização de múltiplos traçadores para estudar as características do transporte do fluido injetado entre poços injetores e produtores vem crescendo cada vez mais.

Os principais tipos de traçadores utilizados são os radioativos, os químicos e os fluorescentes. Fora do Brasil, os mais usados em reservatórios de petróleo são os radioativos, que apresentam vantagens sobre os compostos químicos pela simplicidade e sensibilidade de detecção e pelo custo. Nesta categoria, uma possibilidade interessante é representada pelos traçadores ativáveis. Mas todos têm que atender a certos pré-requisitos, como:

- estabilidade térmica,
- insolubilização na fase orgânica
- não se atrasar nem se perder ao longo do percurso devido a interações com materiais do reservatório.

A partir de uma interpretação adequada das funções de transferência entre poço injetor – poço produtor, obtida com base no resultado dos experimentos com traçadores, é possível aos especialistas em reservatórios de petróleo tomar decisões importantes. Dentre outras pode-se ressaltar (PROYECTO ARCAL XLIII, 2000).:

- 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,

O CDTN/CNEN já vem utilizando água tritiada e outros traçadores: o tiocianato de potássio contendo radioenxofre ($K^{35}SCN$) e o ácido 2-fluorobenzóico, mas ainda não são suficientes para estudos envolvendo múltiplos poços injetores e produtores. Sendo assim, é necessário dispor de mais traçadores.

A proposta é a utilização de traçadores ativáveis, ou seja: compostos de nuclídeos com elevada seção de choque para nêutrons, que podem ser introduzidos no sistema a estudar no estado inativo e serem posteriormente amostrados e dosados por ativação neutrônica. O desafio colocado para os traçadores ativáveis é impedir que sejam adsorvidos pelas superfícies de formação do repositório. Os elementos terras raras possuem elevadas seções de choque para nêutrons térmicos e para evitar que a adsorção ocorra e diminua o grau de recuperação ou cause retardo do traçador

em relação à fase aquosa, os compostos derivados dos elementos de terras raras serão complexados com quelantes/complexantes orgânicos.

O presente trabalho tem como objetivos desenvolver, testificar e otimizar os processos de produção e medição de traçadores ativáveis constituídos de terras raras e quelantes ou complexantes orgânicos que as retenham na fase aquosa. Estes traçadores poderão se constituir numa alternativa para a avaliação do rendimento das operações de recuperação secundária de reservatórios de petróleo.

Foi utilizada a espectrometria na região do infravermelho como um método de análise qualitativa para verificação da complexação dos terras raras com os quelantes orgânicos.

Para verificar a partição do traçador entre fase aquosa e fase oleosa foi realizado o teste de partição e um teste em corpo de prova que é um teste de adsorção do complexo, no qual é possível verificar se ocorreu interação do complexo com a rocha do reservatório. Para analisar as amostras coletadas nestes testes foi utilizada a análise por ativação neutrônica já que esta técnica permite atingir baixos limites de detecção.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 O petróleo

A palavra petróleo deriva da conjunção dos termos latinos *petra* (rocha ou pedra) e *oleum* (óleo).

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água de cheiro característico e de cor variando entre o castanho escuro e o negro. Consiste de uma mistura complexa formada pela combinação de átomos de carbono e hidrogênio formando moléculas de hidrocarbonetos e pequenas quantidades de outros materiais. É considerado como uma fonte de energia não renovável e é matéria prima da indústria petrolífera e petroquímica.

As mais antigas formações de petróleo do mundo têm aproximadamente 500 milhões de anos. Hoje se tem como orgânica a sua origem, embora tenha sido objeto de discussões no passado. Admite-se que esta origem esteja ligada à decomposição dos seres que compõem o plâncton – organismos em suspensão nas águas salgadas tais como protozoários, celenterados e outros. Após sua morte se depositaram nos sedimentos do fundo de antigas baías, o processo de decomposição tendo sido então causado pela oxigenação e pela ação de bactérias. Estes seres decompostos foram, ao longo de milhões de anos, se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, sendo recobertos por camadas de outros sedimentos e pressionados pelos movimentos da crosta terrestre. A ação do calor e do peso dessas camadas sobre os depósitos sedimentares mais profundos foi transformando essa matéria orgânica, através de reações termoquímicas, num hidrocarboneto, o querogênio, que é o estágio inicial do petróleo.

À medida que a bacia sedimentar mergulhava em direção ao centro da terra e que mais camadas se depositaram, a temperatura e a pressão aumentaram. Quando a temperatura ultrapassa 65°C, as moléculas grandes e complexas de querogênio se quebram, transformando aqueles depósitos em óleo e em gás. A temperatura continuando a subir, na faixa entre 65°C e 165°C a geração de óleo torna-se predominante, embora também possa ser formado o gás metano. Quando a temperatura ultrapassa 210°C os hidrocarbonetos desaparecem e restam apenas vestígios de carbono.

O petróleo não permanece na rocha matriz em que foi gerado, mas desloca-se até encontrar um terreno apropriado para se alojar. Estes terrenos são denominados bacias sedimentares, formadas por lentes porosas de areias arenitos ou calcários. O petróleo se aloja ali, ocupando os

poros da rocha. Ele acumula-se, formando ocorrência. Ali são encontrados o gás natural, na parte mais alta, e petróleo e água nas mais baixas. O petróleo continuaria seu caminho em direção à superfície se sobre as rochas porosas não houvesse rochas selantes, rochas impermeáveis que impedem a fuga do óleo e sua conseqüente deterioração ao expor-se à atmosfera.

As rochas onde é encontrado o petróleo são chamadas de rochas reservatórios, cuja permeabilidade irá permitir a sua produção. Permeabilidade e porosidade são duas propriedades características de rochas sedimentares, motivo pelo qual as bacias sedimentares são os principais locais de ocorrência. Porosidade é uma característica física, definida como o percentual entre volume vazio e o volume total das rochas. Permeabilidade é a característica física relacionada com a intercomunicação entre os espaços vazios, e permite que ocorra a vazão de fluidos em meios porosos. Na natureza as rochas sedimentares são as mais porosas, e quando possuem permeabilidade elevada, formam o par ideal para a ocorrência de reservatórios de petróleo economicamente exploráveis.

Houve casos na natureza em que o petróleo não foi aprisionado nas rochas e chegou à superfície formando as chamadas exsudações ou vazamentos. Esta é a razão pela qual os povos antigos já conheciam e até utilizavam o petróleo em sua forma natural, 4000 anos antes de Cristo. O petróleo, assim como o asfalto e o betume, eram conhecidos desde os primórdios da civilização. Nabucodonosor usou o betume como material de liga nas construções dos Jardins Suspensos da Babilônia.. Os egípcios o usaram para embalsamar os mortos e na construção de pirâmides, enquanto gregos e romanos dele lançaram mão para fins bélicos.

Os primeiros poços de petróleo foram escavados praticamente à mão, em torno de 1700, e não passavam dos 30 metros de profundidade. No século XVIII o petróleo começou a ser usado comercialmente, na indústria farmacêutica e na iluminação. O petróleo só começou a ter importância em 1859, quando foi realmente perfurado o primeiro poço nos Estados Unidos, utilizando equipamentos que foram os precursores das atuais sondas de perfuração.

A invenção dos motores a gasolina e a diesel fez com que outros derivados do petróleo, até então desprezados, passassem a ter novas aplicações. Assim ao longo do tempo o petróleo foi se tornando uma estratégica fonte de energia. Hoje, com a petroquímica, centenas de novos produtos foram surgindo, muitos deles utilizados diariamente, como os plásticos, borrachas sintéticas, adesivos, corantes, tintas, solventes, detergentes, produtos farmacêuticos, cosméticos (PETROBRÁS,2003).

2.2 Traçadores

Desde sua proposição em 1923 por Georg Hevesy a técnica de utilização de radionuclídeos traçadores tem demonstrado ser um importante instrumento para pesquisas de química, física e biologia (NAYAK, 2001). Mas, a primeira referência do uso de traçadores, neste caso em hidrologia, data do primeiro século da era Cristã quando o historiador Josefo Ben Matias menciona que no ano 20 DC foi realizada uma experiência destinada a estudar a fonte de recarga do Rio Jordão utilizando traçador (PROYECTO ARCAL XLIII, 2000).

De acordo com ARCAL XLIII (2000) traçador “é uma substância que serve para “marcar” ou tornar mais identificável uma fase específica ou parte de um sistema denominado material “marcado”.

Os traçadores permitem obter informações sobre o sistema ou material marcado. É possível estudar fenômenos físicos e químicos de processos ambientais, biológicos e industriais. Um traçador deve ter comportamento similar ou igual ao do material marcado, mas pelo menos uma de suas propriedades deverá distingui-lo do material marcado, deve ser possível a sua detecção em baixas concentrações e não deve causar perturbações no sistema durante a sua injeção, detecção ou amostragem.

Os traçadores são classificados em dois grandes grupos: traçadores químicos e físicos (ou de fase). Os traçadores químicos podem marcar um sistema, um elemento ou composto quimicamente idêntico ao traçador, permitindo seguir o comportamento do material nas reações químicas, biológicas e bioquímicas. Mas podem apenas ter o mesmo comportamento físico nos processos de transporte de massa que se deseja estudar; neste caso o pesquisador apenas se vale da capacidade que tem o traçador de ser detectado por algum procedimento analítico. Já os traçadores físicos somente se comportam desta última maneira e, portanto, não fornecem informações sobre eventuais transformações químicas.

Dentro desse grande grupo têm-se três tipos de traçadores: os estáveis, os ativáveis e os radioativos.

Os estáveis são corantes ou sais químicos que se encontram no sistema (traçador físico) ou isótopos estáveis do elemento em estudo (traçador químico). São denominados estáveis porque não sofrem transformações ou reações químicas que resultem no seu desaparecimento ou alguma forma de alteração durante o processo sob estudo. Apresentam alguns inconvenientes, pois os

métodos convencionais de detecção tais como medição do índice de refração, cor, condutividade podem ser afetados por interferência de outros materiais presentes no sistema. Nos métodos mais simples (por exemplo: emprego de um sal e medição da variação da condutividade) pode ser necessário o emprego de grandes quantidades para se garantir concentrações acima do limite mínimo de detecção do equipamento; o que inclusive pode influir sobre o comportamento do processo. Contudo, no caso de alguns traçadores que podem ser detectados por métodos analíticos instrumentais, têm sido modernamente alcançados limites de detecção extremamente baixos e comparáveis aos das medidas de radioatividade. Este é, por exemplo, o caso da cromatografia gasosa. Ainda assim requer-se amostragem, bem como equipamentos e procedimentos dispendiosos.

Os traçadores ativáveis são compostos estáveis que podem ser transformados em radioativos por irradiação. Podem ser químicos ou físicos, tendo como inconveniente nem sempre ser possível garantir a pureza do traçador pois, durante a ativação podem ocorrer reações que provocam o aparecimento de radionuclídeos indesejáveis. Nestes casos, a custa de mais trabalho e custo, a dificuldade ainda pode ser contornada procedendo-se uma análise espectrométrica da radiação resultante. Outro problema deste tipo de traçador é que nem sempre se tem um irradiador (reator nuclear ou acelerador) para se realizar esta operação.

No caso dos traçadores radioativos, podem também ser físicos ou químicos e freqüentemente cumprem praticamente todos os requisitos que um traçador necessita ter. Mesmo em pequenas quantidades são facilmente detectáveis.

Como possibilitam a introdução de quantidades insignificantes fazem com que praticamente não ocorram perturbações no sistema durante a injeção. Quando são empregados emissores γ a detecção pode ser feita “in situ”. A desvantagem é se trabalhar com a radioatividade no campo, com os riscos de sua manipulação, e de adsorção que possam resultar em contaminações. Contudo, a emissão de radiações, faz com que a detecção possa realizar-se de forma inequívoca, mesmo na presença de outros isótopos radioativos no sistema.

Na seleção de um traçador radioativo os fatores mais importantes que têm de se levar em consideração são:

- período de meia-vida;
- atividade específica;
- tipo de radiação;

- energia da radiação;
- tipo de traçador (físico ou químico).

Os traçadores radioativos são hoje os mais usados em reservatório de petróleo, principalmente pelo seu limite de detecção extremamente baixo, o que resulta num baixo volume de injeção e por conseqüência em facilidade de execução e pouca interferência no processo .

Um outro tipo de traçadores físicos são os fluorescentes, que se constituem basicamente de pigmentos orgânicos utilizados na indústria têxtil e se caracterizam pela emissão de luz com comprimento de onda distinto daquele da radiação incidente. Estes corantes, conforme eram chamados anteriormente ao seu uso como traçadores, apresentam como principal inconveniente uma elevada interação com o meio poroso (adsorção) devido ao seu caráter fortemente iônico. Possuem limites de detecção da ordem de ppb, são estáveis e de manuseio fácil e seguro. Exibem alta seletividade em relação à radiação incidente ou energia de ativação, o que poderia torná-los uma opção para testes envolvendo múltiplos poços. Os principais representantes desta categoria são a fluoresceína sódica (Uranina) e a Rodamina B (MELO, 1995).

O segundo grupo de traçadores mais aplicado na caracterização de reservatório é o dos químicos. O grande inconveniente deste grupo, ao contrário dos radioativos, é o limite de detecção não muito baixo, implicando em volumes de injeção relativamente grandes. Apesar disso, possui baixo custo e manipulação fácil e segura.

Em estudos de produção de petróleo, o desempenho dos traçadores depende da natureza dos reservatórios em que eles são utilizados. Estes reservatórios têm propriedades que influenciam o comportamento dos traçadores. Geralmente possuem superfícies carregadas negativamente e contêm grande quantidade de argilas com alta capacidade de troca catiônica. Óleo, água e gás podem coexistir no reservatório e aí poderá ser encontrada uma significativa população de bactérias (ZEMEL,1995).

Os traçadores eficientes serão aqueles que não se atrasem ou se percam por interação com estas propriedades do reservatório, que possuam elevada solubilidade em fase aquosa, coeficientes de partição nulos com a fase orgânica e permaneçam inalterados a altas temperaturas.

A interpretação adequada das funções de transferência injetor-produtor, obtidas mediante experimentos com traçadores, permite aos especialistas em reservatórios de petróleo reunir valiosa informação e tomar decisões importantes tais como:

- confirmar a existência de falhas geológicas,

- modificar o traçado de alguma dessas falhas,
- preencher as falhas com selantes (impermeáveis) ou não-selantes (permeáveis),
- detectar direções preferenciais de deslocamento da água de injeção em toda formação,
- fechar camadas que não estejam contribuindo em poços produtores,
- redefinir os produtores correspondentes a diferente injetores,
- avaliar a eficiência da recuperação secundária,

dentre outros.

O traçador é introduzido no sistema por uma injeção instantânea, sendo possível detectar sua concentração em dois ou mais pontos ao longo do sistema. Para fazer a detecção dos traçadores é usado um sistema de aquisição de dados, constituído de um detector associado a um equipamento eletrônico. Em princípio a detecção poderia ser feita *in situ* e *on line*, usando-se um radiotraçador emissor de radiações gama. Contudo prefere-se normalmente usar radiotraçadores emissores beta de baixa energia por razões de segurança. Nestes casos colhem-se amostras nos poços produtores e a medição é efetuada em laboratório. A amostragem é inevitável quando se usa traçadores químicos ou ativáveis. De fato na maioria esmagadora dos casos há que se recorrer à amostragem pois as durações destes experimentos, condicionadas pelos tempos de trânsito dentro do reservatório, pode cobrir vários meses.

2.3 Utilização de traçadores pela Petrobrás

Segundo Melo (1995) a Petrobrás fez uso de traçadores pela primeira vez em 1969 com o projeto “Pusher” na área de injeção de polímeros no campo de Carmópolis (Bacia Sergipe - Alagoas). Foram injetados 4 traçadores químicos: nitrato de sódio, sulfato de sódio, formaldeído e iodeto de potássio. Na década de 80 foram feitas 4 injeções de uréia nos campos de Carmópolis, Taquipe e Dom João (os dois últimos na Bacia do Recôncavo, Bahia). No ano de 1994 no campo de Fazenda Queimadas (Espírito Santo) foi aplicada fluoresceína sódica, um traçador fluorescente. Os traçadores fluorescentes apresentam como principal inconveniente uma elevada interação com o meio poroso devido ao seu caráter fortemente iônico, exibem alta seletividade em relação à radiação incidente ou energia de ativação ,fazendo com que sejam indicados particularmente para aplicações simultâneas de traçadores quando estas se fazem necessárias.

Desde 1989 vinha sendo estudada a possibilidade da utilização de um traçador radioativo e foi mantido contato constante de técnicos da Petrobrás e do CDTN/CNEN até que em 1997, foi feita a primeira injeção de traçador radioativo na Petrobrás para caracterização da área do projeto piloto de Injeção de Polímeros em Carmópolis.

A área de aproximadamente 80.000 m² possuía 25 poços no total, sendo 4 injetores e 21 produtores (FIG. 2). O piloto era constituído de um poço injetor e quatro produtores.

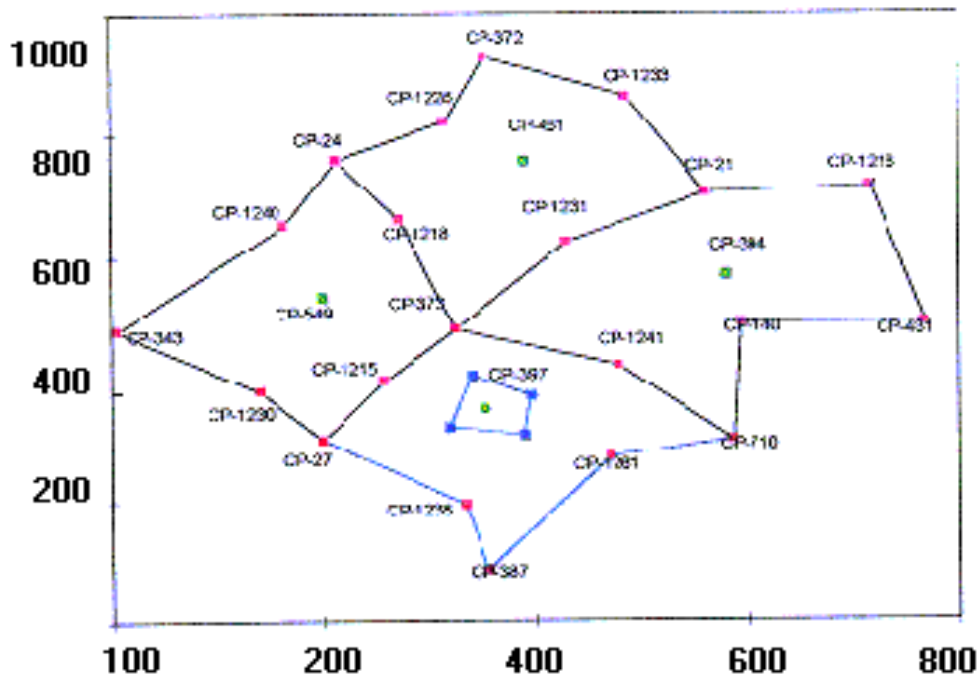


FIGURA 2 – Esquema da área do projeto piloto de Injeção de Polímeros de Carmópolis. Os pontos verdes simbolizam poços injetores, os pontos na cor rosa os poços produtores e os pontos na cor azul, poços observadores.

O traçador radioativo escolhido para ser injetado, por ser considerado como o ideal, atendendo todos os pré - requisitos de um traçador, foi a água tritiada (HTO).

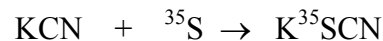
Com esse trabalho pode-se avaliar a viabilidade de utilização de traçadores radioativos e caracterizar a área do Projeto Piloto de Injeção de Polímeros em Carmópolis.

Após a injeção de trítio no ano de 1997, em 2001 o setor de Meio Ambiente do CDTN/CNEN iniciou o Projeto de Desenvolvimento de Multitraçadores para Caracterização de Poços de Petróleo, em um projeto com financiamento do Fundo Setorial CTPETRO. Depois de

realizada uma pesquisa bibliográfica, foram escolhidos para serem utilizados, além do trítio, o ácido 2-fluorobenzóico que é um traçador químico e o $K^{35}SCN$ radioativo.

O ácido 2-fluorobenzóico pode ser detectado em baixas concentrações, não é reativo com a água e apresenta boa estabilidade ao longo do tempo e em temperaturas mais elevadas e possui baixo custo relativo. O $K^{35}SCN$ (tiocianato de potássio marcado com o radioisótopo enxofre-35) foi escolhido por possuir elevada solubilidade na fase aquosa, permanecer inalterado nas temperaturas do reservatório e apresentar baixa adsorção. Sendo raramente encontrado em reservatórios, pode ser injetado em pequenas quantidades e por ser emissor beta torna-se preferível por questões de segurança e radioproteção (HUTCHINS,1991).

O $K^{35}SCN$, foi obtido reagindo cianeto de potássio com ^{35}S elementar em refluxo de etanol (MURRAY,1958).



A obtenção do enxofre-35 na forma elementar seguiu a descrição de CHIOTAN e COL (1964). O método consiste na irradiação de cloreto de potássio em uma ampola de quartzo selada a vácuo, sendo depois aquecida a 500°C durante cinco horas, fazendo com que o enxofre possa sublimar e depositar nas paredes da ampola. O produto é resfriado até a temperatura ambiente, dissolvido em tricloroetileno com refluxo por três horas. O ^{32}P que é produzido é eliminado refluxando a solução de tricloroetileno com ácido clorídrico 10% durante três horas. A solução é evaporada obtendo-se assim o enxofre sólido. Foram realizados ensaios “a frio” (sem uso de radioatividade) para testar a etapa de extração sólido-líquido e otimizar a reação de obtenção do $K^{35}SCN$. Em seguida foram feitos testes para verificar a eficiência de marcação e testes de bancada que consistem em deslocamento em meios porosos.

Após a avaliação dos resultados obtidos nos testes foi feita a injeção dos traçadores em agosto de 2003 em Buracica, município de Alagoinhas - BA. O uso dos traçadores tem como objetivo determinar tempos de passagem de um conjunto piloto de poços para injeção de água e produção de petróleo.

2.4 Ativação neutrônica

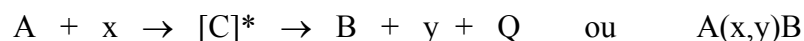
Depois da descoberta da radioatividade artificial por Curie e Joliot em 1933, a sua aplicação para a solução de problemas analíticos foi imediatamente reconhecida. Em 1936 Hevesy e Levi usaram ativação de nêutrons térmicos para determinar a concentração de disprósio em ítrio impuro. Eles observaram que a atividade induzida decrescia em diferentes matrizes com diferentes constantes de decaimento. Desta observação reconheceu-se rapidamente o potencial de induzir reações nucleares seguidas de medida da radioatividade induzida para analisar os elementos presentes em baixos teores nas amostras. Em 1938, Seaborg e Livingood demonstraram que ativação por partículas carregadas podia ser aplicada para determinar traços quantitativos de gálio em ferro de alta pureza. Estes trabalhos estimularam o interesse nesta nova técnica (KOCH, 1960).

A Ativação Neutrônica é uma técnica analítica para análise elementar baseada na indução de radioatividade. O método permite a determinação de elementos qualitativa e quantitativamente sendo sua eficiência maior quando é aplicada para análise de traços de elementos.

Para a aplicação da Ativação Neutrônica é necessário um reator nuclear onde os elementos são ativados e sistemas de blindagem para proteção dos operadores e diminuição da radiação de fundo.

Nem sempre a contagem é feita a partir do próprio nuclídeo irradiado. Muitas vezes o produto formado tem meia-vida muito curta, sendo necessário fazer a contagem pelo filho de maior meia-vida (quando este também é radioativo).

Os radionuclídeos podem ser produzidos por irradiação a partir de quatro tipos de partículas que induzem as reações nucleares: nêutrons rápidos e lentos, partículas carregadas e fótons, os dois últimos constituindo a ativação por partículas carregadas e por fótons energéticos, respectivamente. A reação nuclear pode ser representada das seguintes formas:



onde:

A = nuclídeo estável (alvo)

x = partícula que induz a reação nuclear

[C]* = nuclídeo excitado intermediário

B = radionuclídeo (produto)

y = fóton ou partícula emitida

Q = energia liberada ou absorvida

Dos vários tipos de radiações que podem ser emitidas a que melhor 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, a sensibilidade e a seletividade. Pode ser aplicada a diversos campos do conhecimento, como análise ambientais em geral, biomedicina, arqueologia, química, geologia e geoquímica, alimentos, bem como análise de água. A técnica mede a quantidade total de um ou mais elementos simultaneamente em uma amostra, sem considerar a forma química ou estado de oxidação e ainda a amostra não é danificada.

A análise por ativação tem dois parâmetros importantes, que são a seção de choque do nuclídeo alvo e o fluxo da partícula que induz a reação nuclear, sendo a atividade induzida diretamente proporcional a ambos, determinando assim a sensibilidade da análise.

Outros parâmetros importantes são a abundância isotópica natural do nuclídeo envolvido na reação, a meia-vida do produto obtido, o tipo de decaimento e a energia da partícula emitida durante o decaimento, possibilitando a determinação simultânea de elementos de amostras complexas como minerais, amostras ambientais, biológicas, objetos arqueológicos, etc .

A equação que rege a análise por ativação com nêutrons é:

$$A_0 = \frac{N_0 m \theta \sigma \phi}{M_m} (1 - e^{-\lambda_1 t}) \quad (2.1)$$

Onde:

A_0 = atividade obtida ao final da irradiação (Bq)

N_0 = número de Avogadro

m = massa do elemento analisado presente na amostra (g)

θ = abundância isotópica

σ = seção de choque eficaz do isótopo de interesse (barn)

Φ = fluxo de nêutrons ($n \cdot \text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$)

M_m = massa atômica do elemento (g/mol)

λ = constante de desintegração do isótopo de interesse (s^{-1})

t_i = tempo de irradiação

Como pode ser visto na equação acima a atividade obtida é diretamente proporcional à massa do elemento na amostra. A constante de decaimento, a massa atômica e a abundância isotópica são constantes naturais. A atividade final e o tempo de irradiação são fatores experimentais que podem ser determinados. Assim, para que um elemento seja determinado por esta técnica é necessário que ele possua secção de choque adequada à ativação e deve estar presente na amostra numa quantidade suficiente para que possa ser ativado (KOCH, 1960).

A secção de choque representa a probabilidade de um projétil atingir um núcleo atômico e assim iniciar uma reação. A unidade da secção de choque é o barn (equivalente a 10^{-24}cm^2) e é função da energia do projétil incidente. Quando o projétil for uma partícula carregada, uma barreira coulombiana deverá ser rompida para então se iniciar uma reação nuclear (KELLER,1981)

No caso dos nêutrons, que são partículas desprovidas de carga elétrica, não existirá, portanto, uma barreira coulombiana a ser rompida (KELLER,1981). Os nêutrons são classificados em função de um fluxo de nêutrons para uma dada faixa de energia em térmicos, epitérmicos ou rápidos.

Quando um nêutron foi termalizado, isto é: quando possui baixa energia cinética, a probabilidade da permanência no ambiente do núcleo do átomo é maior, e assim a secção de choque é inversamente proporcional a energia cinética do nêutron. A reação nuclear mais importante para nêutrons térmicos é a sua captura, com posterior liberação de radiação gama. Nesse processo, a secção de choque é dependente da espécie do nuclídeo alvo.

A amostra radioativa resultante pode ser analisada por ativação neutrônica instrumental (AANI). Para isso utiliza-se aparelho com alta energia de resolução para radiação gama. O preparo de amostra deve levar em consideração o tipo de matriz e os elementos que se deseja analisar. Amostras líquidas podem exigir secagem e concentração em evaporador rotativo. Diversos aspectos devem ser considerados, como impurezas dos tubos nos quais as amostras serão irradiadas e perdas por evaporação, pois certos elementos voláteis têm sua massa diminuída. A

maior parte dos elementos químicos da tabela periódica são analisáveis por Ativação Neutrônica, ou seja, possuem uma secção de choque susceptível à captura de nêutrons, sejam térmicos ou epitérmicos (TECDOC-564,1990).

Uma das principais limitações da técnica é o fato da necessidade de uma forte fonte de nêutrons, o que não é o caso no presente trabalho realizado em uma instituição que dispõe de um reator nuclear. Outras eventuais dificuldades são constituídas pela possibilidade de ocorrência de interferência de outros elementos nêutron-ativáveis presentes na matriz e a sensibilidade do equipamento detector da radiação.

O estudo das interferências nos procedimentos de análise por ativação neutrônica se faz importante com o intuito de minimizar os erros decorrentes de procedimentos de preparação e amostragem, irradiação, contagem e detecção. Durante a irradiação, algumas interferências podem ocorrer, sobretudo nas reações nucleares conhecidas como reações interferentes de primeira e segunda ordem. Alguns elementos presentes na amostra após absorverem nêutrons do reator podem liberar partículas carregadas que irão ativar outros elementos da amostra e, contudo gerar outros nuclídeos não necessariamente isótopos, assim gerando erros de quantificação na respectiva amostra. Elementos absorvedores de nêutrons, ou seja, aqueles que têm grande secção de choque podem interferir seriamente nos resultados, uma vez que estando presentes em quantidades apreciáveis, o fluxo de nêutrons na amostra e no padrão podem sofrer variações pontuais. Assim a radiação gama proveniente de nuclídeos localizados na região central da amostra podem ser atenuados, dificultando assim sua detecção. Se for o caso, o tempo morto do detector deve ser corrigido, pois uma vez que é definido como o tempo que o detector não consegue interagir com a radiação proveniente da amostra, a contagem será comprometida.

A contagem das amostras ativadas em reator nuclear é feita em espectrômetro gama. O sistema é constituído de um detector acoplado a um amplificador, uma fonte de tensão, um analisador multicanal e um registrador. A parte onde a amostra é colocada deve contar com uma blindagem adequada visando diminuir a radiação de fundo. O esquema eletrônico é semelhante ao de espectrometria alfa porém a contagem não requer vácuo uma vez que as radiações gama são de maior alcance. Somente o detector fica sob o vácuo (SABINO, 1988).

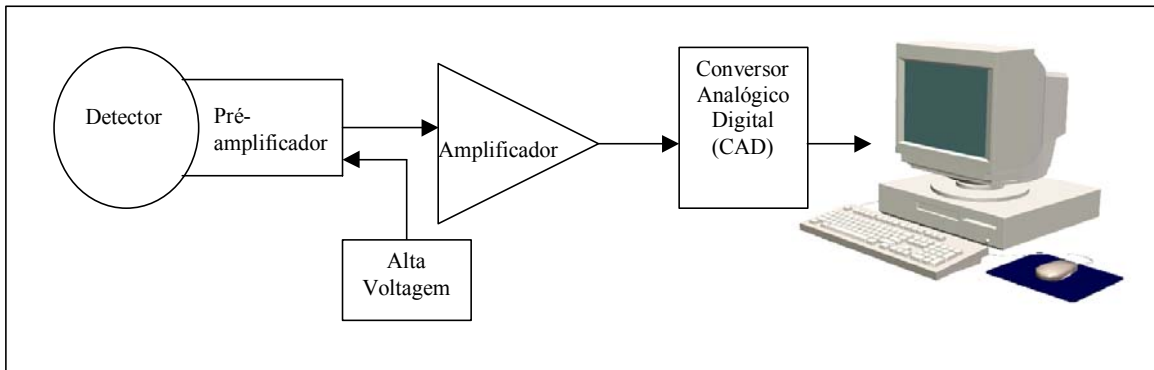


FIGURA 3: Representação esquemática de um espectrômetro gama

Os equipamentos inicialmente utilizados para a análise foram contadores simples ou Geiger-Mueller para partículas beta ou detectores de cintilação NaI(Tl) para radiação gama. Modernamente foram introduzidos sistemas de espectrometria- γ com detectores de Ge(Li) no estado sólido. Os diodos semicondutores de Ge são resfriados com nitrogênio líquido a temperatura de 77 K para evitar ou diminuir geração de escapamento termoelétrico. A câmara de vácuo onde o detector é montado fica inserida no criostato. A radiação que chega no detector é coletada, amplificada e registrada ou contada pelo multicanal. A altura do pulso elétrico produzido do detector é proporcional à radiação incidente. Isto permite que os isótopos sejam identificados por suas energias características. Este sistema apresenta uma resolução de energia muito superior quando comparada aos outros equipamentos e torna possível, como é exemplo o caso dos terras raras, simplificar os tratamentos químicos que são necessários para otimizar o procedimento analítico (STEINNES, 1973)

2.5 Terras raras

No final do século XVIII, descobriu-se na Suécia uma série de minerais que compreendiam elementos químicos de características peculiares. Foram denominados “Terras Raras” ou “Elementos de Terras Raras” (abreviação ETR), expressão usada recomendada pela IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada) (ABRÃO,1994).

Em 1787, Carl Axel Arrhenius deu o primeiro impulso para a química dos lantanídeos, descobrindo uma espécie de mineral próximo de Ytterby (Suécia). Johan Gadolin, em 1794, separou 38% de uma nova e previamente não caracterizada “terra” (óxido), partindo da espécie mineral descrita por Arrhenius. Em 1803 Martin Heinrich Klaproth e independentemente Jöns Jacob Berzelius e Wilhelm Hisinger isolaram, de um outro mineral originalmente encontrado em 1751 por Axel Fredrik Cronstedt em Bastnäs (Suíça), uma similar, mas pouco diferente “terra”. Este produto foi chamado de *céria* e o mineral de *cerita* (MOELLER, 1975)

Durante o período de 1839-1841, Mosander decompos termicamente uma amostra de nitrato obtido da *céria*, lixiviou o produto com ácido nítrico diluído, identificou o produto como *céria* e da solução, fez a descoberta de duas novas “terras”, *lanthana e didymia*. Tais estudos foram seguidos por períodos intensos de investigações para ambas *céria e yttria*, estendendo-se até 1900 e envolvendo diversos pesquisadores.. Como neste período a comunicação científica não era tão eficiente, surgiram certas dificuldades para estabelecer um método apropriado de separação e caracterização destes elementos (MOELLER, 1975).

Pesquisas exaustivas, renderam somente depois de 1926.

Os ETR compreendem uma série de elementos com comportamentos químicos muito semelhantes no Grupo III da Tabela Periódica, que contém ainda o escândio (Sc), $Z = 21$, e o ítrio (Y), $Z = 39$. Os ETR propriamente incluem o lantânio (La), $Z = 57$, e os elementos lantanídeos que 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. O fato de suas propriedades físicas e químicas serem semelhantes às do lantânio justifica o nome lantanídeos com que são designados (JONES, 1996).

Apesar da nomenclatura, sabe-se que não são raros e podem ser encontrados em quantidades relativamente alta na natureza. Verifica-se que eles são mais abundantes que a prata, ouro ou platina e alguns como o cério, neodímio, lantânio e ítrio são tão comuns quanto o chumbo. Os elementos com o número atômico par são mais abundantes do que os de número atômico ímpar, devido à grande estabilidade relativa do núcleo daqueles comparado com estes. A designação “raras” é devido ao fato de os metais serem extremamente difíceis de serem separados entre si (BÜNZLI, 1989).

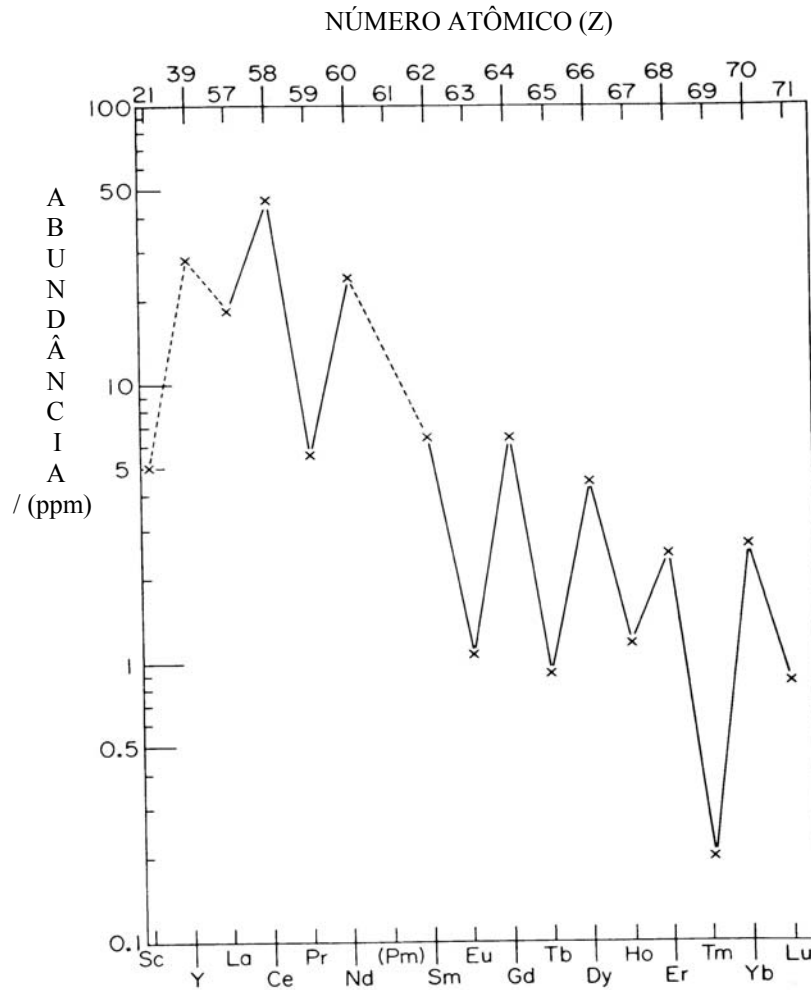


FIGURA 4: Abundância dos elementos terras raras.

Os elementos de terras raras nunca são encontrados como metais livres na crosta terrestre e todos eles ocorrem naturalmente em minerais que consistem em mistura de vários ETR e não metais. Dos 160 minerais conhecidos que contêm terras raras, bastnaesita $[(\text{Ce},\text{La})(\text{CO}_3)\text{F}]$, monazita $[(\text{Ce}, \text{La}, \text{Nd}, \text{Th})(\text{PO}_4)]$, xenótimo $[\text{YPO}_4]$ e apatita $[(\text{Ca}, \text{Na}, \text{Ce}, \text{Th})_5(\text{P}, \text{Si}, \text{S}, \text{Bi})_3\text{O}_{12}(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl}, \text{O})]$ são os com mais elevado teor e os mais conhecidos (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA, 2002).

A primeira grande fonte mundial desses elementos foi encontrada no Brasil. A exploração das areias monazíticas, localizadas nas praias de Cumuruxatiba na Bahia, começou em 1886, para atender a demanda de produção de mantas incandescentes de lampiões a gás. Bastnaesita e monazita dão origem aos elementos lantanídeos leves. Aproximadamente 43% das terras raras usadas são derivadas de bastnaesita cujos maiores depósitos se encontram na China (Baian obo) e nos Estados Unidos da América (EUA), o jazigo do Mountain Pass (Ca). Da monazita são derivados 52% das terras raras usadas no mundo. Os cinco principais produtores deste mineral são Austrália, Brasil, Malásia, República da China e Índia. Xenótimo é a principal fonte de ítrio e de terras raras pesadas e é explorado em depósitos aluvionares em maiores quantidades na Malásia, China, Indonésia, Tailândia e Austrália.

O súbito resfriamento de rochas fundidas e soluções aquosas superaquecidas sob a ação de pressões elevadas produzem, com freqüência, minerais com mais de 50% de terras raras. A composição e a presença desses minerais no subsolo fornecem aos geofísicos uma importante fonte de dados para a determinação dos processos geológicos. A relativa abundância de lantanídeos na Lua também é de grande importância para o estudo da formação e evolução de satélite. Além disso, o conhecimento da proporção desses elementos nos meteoritos torna-se indispensável na elaboração de teorias sobre a origem do universo e sobre a criação dos elementos químicos (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA, 2002).

Os ETR, conforme a pureza, têm aplicações na indústria, área da metalurgia, eletrônica, catálise, cerâmicas, vidros, energia nuclear, lâmpadas fluorescentes, refrigeradores, fibras óticas, na agricultura, estudos petrogeoquímicos, entre outros. Fazem parte do nosso cotidiano: estão nos aparelhos de televisão em cores, nos telefones celulares e nos aparelhos de som. Também são utilizados em refrigeração magnética e supercondutores. Anualmente, o consumo anual de terras raras supera a marca de 70.000 toneladas.

Os ETR, quando puros, são brilhantes e de coloração prateada. Em alguns casos possuem atividade química acentuada e quando em contato com o oxigênio do ar reduzem-se a pó em poucos dias. Suas propriedades físicas e químicas variam significativamente quando as substâncias derivadas de terras raras apresentam impurezas ou quando combinam com outros elementos, principalmente no que se refere a seus pontos de fusão e ebulição. Podem ser encontrados na forma orgânica e inorgânica. Os potenciais de ionização são relativamente baixos, são altamente eletropositivos, tendo compostos geralmente iônicos. Estes compostos são óxidos,

haletos, carbonatos, fosfatos e silicatos. O estado trivalente é característico para os ETR, existindo também o estado 2+ para o cério e 4+ para o európio. Mas estes íons são sempre menos estáveis que os cátions trivalentes

São os elétrons 4f que dão aos ETR sua individualidade. Os orbitais 4f são preenchidos com seus 14 elétrons e a configuração externa permanece inalterada nos orbitais $6s^2$, $5d^1$, $6s^2$ (JONES, 1996). Ao longo da série há uma diminuição de cerca de 0,2 Å no raio iônico. É a chamada de “contração lantanídica”, provocada pelo aumento da carga nuclear e pelo pequeno efeito de blindagem dos orbitais f. Como os elétrons 4f são protegidos pelos elétrons 5s e 5p dos efeitos externos ao átomo, eles não estão envolvidos no comportamento químico normal destes elementos, não participando da formação de ligações. Os raios iônicos destes elementos variam pouco de tamanho de um para outro; como suas cargas são as mesmas as propriedades químicas são praticamente as mesmas.

Como possuem íons grandes, mostram pouca tendência para formar complexos com íons e moléculas simples. A complexação dos ETR com vários ligantes macrocíclicos tem recebido muita atenção nos últimos anos por causa das propriedades exibidas por estes compostos. Formam complexos muito estáveis, em soluções aquosas, com agentes quelantes como os tartaratos, citratos e sais como EDTA e seus derivados. Do lantânio ao gadolínio verifica-se que ocorre a formação de espécies estequiométricas com o EDTA na proporção 1:1, com anéis de cinco membros e estrutura hexadentada e completa exclusão de água.

A existência de complexos de terras raras com uma variedade de números de coordenação, é uma consequência natural do tamanho do íon metálico e predominantemente da ligação iônica de caráter não direcional existente nestes compostos. O arranjo dos ligantes ao redor do íon central, é influenciado, também, pelo tamanho do ligante, da natureza do ânion e em alguns casos do procedimento de síntese utilizado. Como o tamanho dos íons Ln^{3+} decresce do La^{3+} para Lu^{3+} a repulsão ligante-ligante torna-se mais acentuada para os complexos contendo os elementos mais pesados da série .

Os números de coordenação mais freqüentes para os complexos de terras raras, observados na literatura, são 6, 7, 8 e 9. A esfera de coordenação em torno de um íon metálico é descrita em termos de um poliedro cujos vértices são ocupados pelos átomos doadores.

Os principais fatores que influem na distribuição dos ligantes ao redor do átomo central são a repulsão mútua entre os ligantes e os impedimentos estéricos dos ligantes polidentados.

Estes fatores revestem-se de importância especial devido à natureza da ligação átomo central-ligante e da participação não significativa dos orbitais $4f$ nas respectivas ligações (AYALA, 1994).

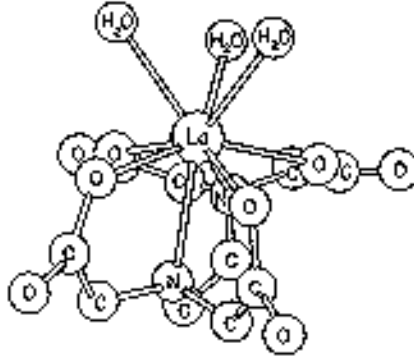


FIGURA 5: Estrutura do $\text{La}(\text{EDTA})(\text{H}_2\text{O})_3$

Os ETR podem ser analisados por Espectrometria de Absorção Atômica, Difração e Fluorescência de Raios X, Espectrometria de Massa com Diluição Isotópica, Cromatografia de Íons de Alta Resolução, Espectrometria de Emissão Atômica com Plasma Indutivamente Acoplado, Análise por Ativação Neutrônica Instrumental e uma das mais novas técnicas analíticas, a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (ABRÃO, 1994).

A idéia de usar elementos de terras raras como traçadores surgiu do fato de serem elementos que apresentam elevada secção de choque, ou seja: grande probabilidade de sofrerem reação nuclear e se tornarem radioativos ao serem expostos a um fluxo de nêutrons. Os elementos escolhidos foram o lantânio e o európio.

2.5.1 Lantânio:

Descoberto por Carl Gustaf Mosander, na Suécia, em 1939. O nome vem da palavra grega *lanthanein*, que significa “se esconder”. Isto porque Mosander extraiu uma nova “terra” (óxido) do nitrato de cério impuro – $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ – e identificou o novo elemento. Como resultado dessa extração, obteve-se óxido de lantânio – La_2O_3 .

Em 1923, o lantânio foi isolado utilizando-se as técnicas de troca iônica e extração do solvente.

Somente em 1939 foi obtido o lantânio puro. Não ocorre na forma elementar. É encontrado nos minerais denominados “terras raras”, como:

Monazita: XPO_4 (X= Ce,La,Y ou Th)

Alanita: $X_2Z_3O(SiO_4)(Si_2O_7)(OH)$ onde X= Ca, Ce, La, Na e Z= Al, Fe, Mn, Be, Mg

Bastnaesita: $LnCO_3F$ (Ln = Lantanídeos)

Os principais minérios de lantânio são a monazita e a bastnaesita, ocorrendo em 25% e 38% respectivamente. É separado destes minérios pelo processo de troca iônica. A monazita (areia de praia) pode ser encontrada nos Estados Unidos, Canadá, Argentina, África, Espanha, Rússia, Índia e Brasil. Na crosta terrestre, participa com 0,002% em peso.

É um metal prateado, maleável e dútil. É tão macio que pode ser, facilmente, cortado com uma faca. É um dos metais mais reativos entre os chamados “terras raras”. O lantânio é o primeiro elemento da série que leva seu nome, a série dos lantanídeos apesar de não conter elétrons nos orbitais f.

Apresenta dois isótopos naturais: ^{139}La (estável) e ^{138}La (meia-vida $\sim 10^{10}$ - 10^{15} anos).

O metal é pirofórico, isto é, entra em ignição espontaneamente no ar e por isso é usado em ligas visando emissão de faíscas. O óxido é usado para vidros ópticos. É utilizado como aditivo na produção de ferro nodular, na composição de ligas metálicas, na produção de európio puro. Entretanto, o principal uso do lantânio é como catalisador no craqueamento de petróleo (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA, 2002).

Número atômico (Z): 57

Massa atômica: 138,9055 g/mol

Grupo da Tabela: 3

Configuração Eletrônica: $[\text{Xe}] 5d^1 6s^2$

Classificação: Metal de Transição Interna

Estado Físico: sólido (T= 298K)

Densidade: $6,146 \text{ g.cm}^{-3}$

Ponto de Fusão: 918°C

Ponto de Ebulição: 3464°C

Eletronegatividade: 1,10

Raio Atômico: 195 pm

TABELA 1 - Propriedades isotópicas do lantânio

Elemento ou isótopo	Abundância Natural	Meia-vida	Secção de choque para nêutrons térmicos (barns)
^{137}La	-	60.000 anos	9.2
^{138}La	0.0902	1.06×10^{11} anos	57
^{139}La	99.9098	-	9.2
^{140}La	-	1.678 dias	2.7

2.5.2 Európio

A descoberta do európio é atribuída a Eugene Antole Demarcay, um químico francês, em 1896, mas só obteve esta terra-rara na sua forma pura em 1901 pela cristalização fracionada de nitrato de magnésio. No entanto, em 1892, Boisbaudran já tinha obtido frações básicas a partir de concentrados de samário-gadolínio, que mostravam linhas espectrais que não eram de nenhum daqueles elementos; estas linhas viriam mais tarde a serem atribuídas ao európio.

A escassez e química complexa do európio foram provavelmente as causas de sua descoberta tardia, mais de quinze anos depois do isolamento do samário. É um metal muito difícil de ser preparado, tanto que só foi obtido na forma verdadeiramente pura recentemente. O nome deriva da palavra *Europa*, o continente.

O európio é um metal cinza-prateado, dúctil e quase tão duro quanto o ferro. É o mais reativo dos terras raras, oxidando-se rapidamente quando exposto ao ar. Pertence ao grupo 3 da tabela periódica e é o sétimo elemento da série dos lantanídeos.

É encontrado nos minerais denominados terras raras, como:

Monazita: XPO_4 (X= Ce, La, Y ou Th)

Alanita: $\text{X}_2\text{Z}_3\text{O}(\text{SiO}_4)(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{OH})$ onde X= Ca, Ce, La, Na e Z= Al, Fe, Mn, Be, Mg

Bastinasita: LnCO_3F (Ln= Lantanídeos)

Os isótopos estáveis, ^{151}Eu e ^{153}Eu , são naturais e ambos são absorvedores de nêutrons.

Até 1964 o európio foi utilizado principalmente no controle de reatores nucleares como absorvedores de nêutrons. Nesta data ocorreu uma revolução na indústria de terras raras, originada pelo anúncio do desenvolvimento de um novo agente fosforescente vermelho para televisões a cores. Este consistia de ortovanadato de ítrio ativado por európio, que veio substituir o sulfureto

de cádmio-zinco ativado por prata. Graças a esta descoberta o consumo de európio teve um aumento enorme na indústria de televisões em cores. Seus compostos são também em equipamentos de projeção e iluminação para a indústria cinematográfica e na composição de ligas metálicas (MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E DA TECNOLOGIA, 2002).

Número atômico (Z): 63

Massa atômica: 151,964 g/mol

Grupo da Tabela: 3

Configuração Eletrônica: [Xe]4f⁷ 5d⁰ 6s² 5p³

Classificação: Metal de Transição Interna

Estado Físico: sólido (T= 298K)

Densidade: 5,259 g.cm⁻³

Ponto de Fusão: 826°C

Ponto de Ebulição: 1439°C

Eletronegatividade: 1,12

Raio Atômico: 2,04Å

TABELA 2 - Propriedades isotópicas do európio

Elemento ou isótopo	Abundância Natural	Meia-vida	Secção de choque Nêutrons térmicos(barns)
¹⁴⁷ Eu	0 %	24,4 dias	-
¹⁴⁸ Eu	0 %	54,5 dias	-
¹⁴⁹ Eu	0 %	93,1 dias	-
¹⁵⁰ Eu	0 %	36 anos	-
¹⁵¹ Eu	47,82 %	-	9154
¹⁵² Eu	0 %	13,48 anos	1,1 x 10 ⁴
¹⁵³ Eu	52,18 %	-	370
¹⁵⁴ Eu	0 %	8,59 anos	1500
¹⁵⁵ Eu	0 %	4,71 anos	3900
¹⁵⁶ Eu	0 %	15,2 anos	-

2.5.3 Complexantes orgânicos

Os complexantes ou quelatos como são comumente denominados os agentes que formam complexos com os metais foram introduzidos no mundo químico em 1940 por Schwartzezenbach.

Um agente quelante é uma substância cujas moléculas possam dar forma a diversas ligações coordenadas a um único íon do metal. Isto é, um agente quelante é um ligante polidentado. Os mais comuns e os mais extensamente usados são aqueles que coordenam aos íons do metal a partir dos átomos fornecedores do oxigênio (O) ou do nitrogênio (N), ou com ambos. Grande parte destes compostos são ácidos aminopolicarboxílicos.

Podem formar complexos 1:1, apresentam solubilidade em água e estabilidade com a maioria dos metais. O mais importante analiticamente é o ácido etilenodiaminotetracético (EDTA). Existem também o ácido dietilenotriaminopentacético (DTPA) que complexa melhor que o EDTA íons metálicos com número de coordenação 8, o que é vantagem para os cátions grandes (lantanídeos e actinídeos), o ácido nitrilotriacético (NTA), o *trans*-1,2-diaminociclohexanotetracético (DCTA), bis-(2-aminoetil)etilenoglicol-NNN'N'-tetracético (EGTA) e o mais recente 1,4,7,10-tetraazociclododecano-NN'N''N'''-tetracético (DOTA)

Os ânions dos ácidos aminopolicarboxílicos apresentam 4, 6 ou até 8 átomos capazes de atuar como doadores formando anéis de 5 membros incluindo um átomo de metal. Isto resulta do fato de que a maioria dos átomos ligantes é constituída de átomos de oxigênio de grupos -COOH sendo a capacidade de funcionar como ligante a um íon metálico devido ao comportamento do íon acetato (OHLWEILER, 1981).

Os complexos quelados são menos estáveis a altas temperaturas.

A estabilidade dos complexos geralmente se expressa pela constante de equilíbrio. No caso dos ácidos aminopolicarboxílicos a constante de estabilidade aumenta na ordem NTA<EGTA<DCTA<EDTA<DTPA<DOTA. Os metais também podem se ordenar em ordem crescente de estabilidade. Isto significa que em um sistema contendo mais de um metal, o complexo que preferencialmente se forma é aquele que tem maior constante de estabilidade.

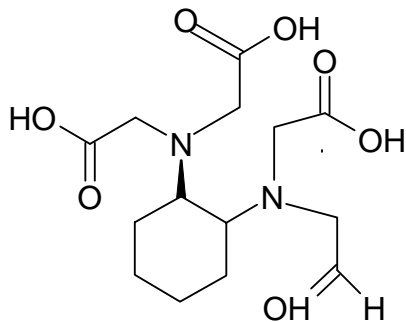
Os aminopolicarboxilatos têm grande constante de estabilidade para complexação com cátions de terras raras.

Íons metálicos complexados com EDTA e DTPA têm sido usados em vários experimentos como traçador. Estes agentes complexantes são conhecidos por formarem complexos muito fortes com a maioria dos íons metálicos.

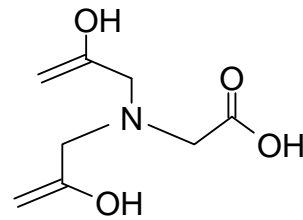
Para complexos de lantanídeos –EDTA a contribuição relativa das ligações diretas é diminuída com o aumento do número atômico destes. No caso do DTPA a razão tem aumentado com o aumento do número atômico.

Um novo agente complexante é o DOTA. Tem sido publicado que o DOTA forma complexos com lantanídeos com constante de estabilidade de certa forma maior que os complexos correspondentes com DTPA. Estes complexos têm mostrado que a cinética de dissociação é muito lenta em condições neutras e ligeiramente ácidas. Os complexos com DOTA tem sido usados como traçadores de águas subterrâneas (BYEGARD ,1998).

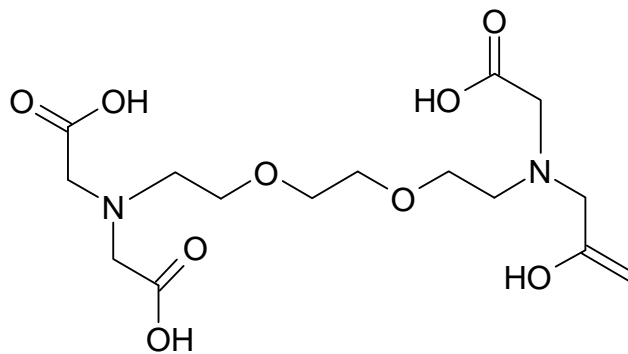
Abaixo estão representadas as fórmulas estruturais do DCTA, NTA, EGTA e dos que foram os agentes quelantes escolhidos para serem utilizados neste trabalho DTPA, EDTA e DOTA.



DCTA



NTA



EGTA

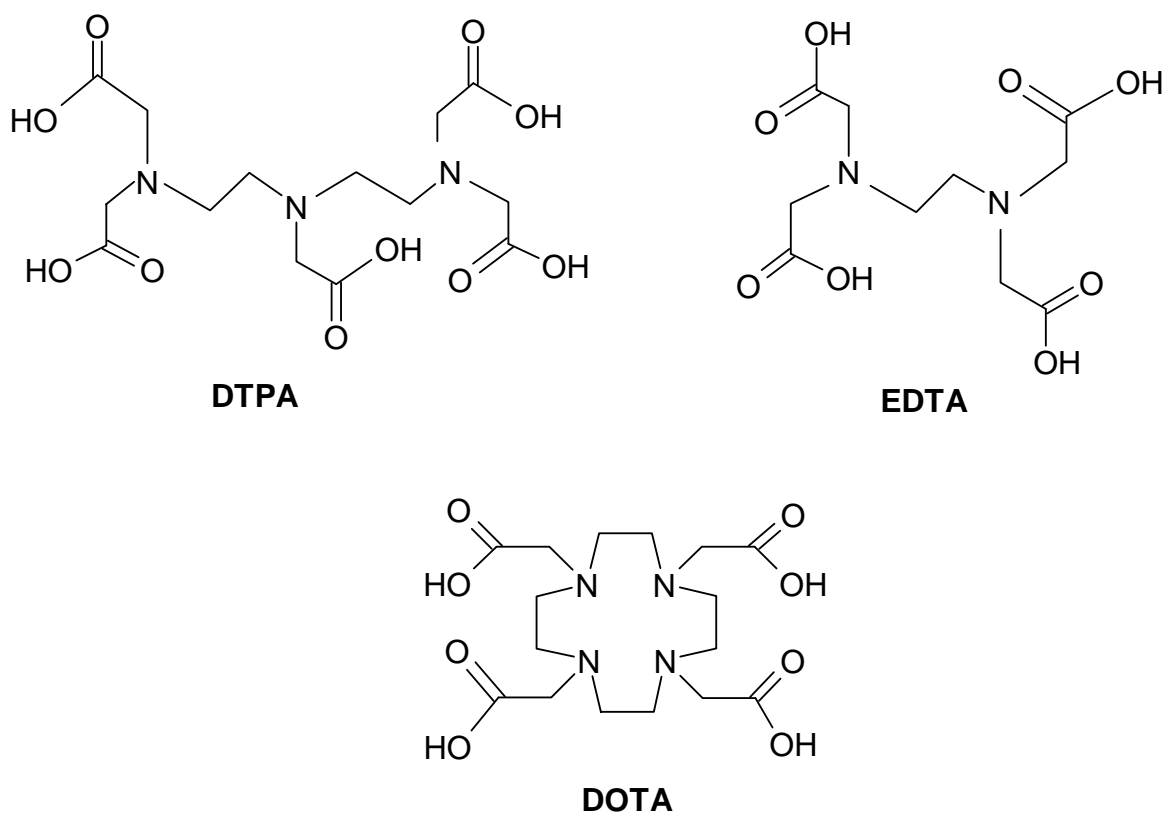


FIGURA 6 – Fórmulas estruturais dos complexantes orgânicos DCTA, NTA, EGTA, DTPA, EDTA e DOTA.

2.5.4 Espectrometria na região do infravermelho

A radiação na região do infravermelho é uma espécie de radiação eletromagnética cujo espectro corresponde à parte situada entre as regiões do visível e das microondas. A porção de maior utilidade na química orgânica está situada entre 4000 e 400 cm^{-1} . Tem havido algum interesse nas regiões do infravermelho próximo ($14290 - 4000\text{ cm}^{-1}$) e do infravermelho distante ($700 - 200\text{ cm}^{-1}$) (SILVERSTEIN, 1979).

Sabe-se que uma molécula não é uma estrutura rígida, os átomos e os grupos atômicos estão em contínuo movimento, uns em relação aos outros (vibrações moleculares), sendo que a temperatura ambiente, oscilam ou vibram constantemente em torno de suas posições de equilíbrio.

Quando elas são sujeitas a radiação com energia semelhante à correspondente a essas vibrações – radiação infravermelha – as moléculas podem alterar o seu estado de vibração (excitação), absorvendo a radiação correspondente à diferença entre o estado inicial e o estado excitado. Como não é possível a uma molécula vibrar de qualquer modo, mas apenas de alguns modos, a absorção da radiação ocorre apenas para determinados valores da energia, valores estes que são característicos dos tipos de ligações das moléculas. As energias das vibrações são quantizadas, ou seja, existem determinadas quantidades de energia que fazem os grupos vibrarem. Assim, através da comparação dos valores de energia da radiação infravermelha para os quais há absorção, é possível identificar as moléculas ou os tipos de moléculas presentes nas amostras. O infravermelho não só pode ser usado para compostos orgânicos, como também para compostos inorgânicos, tais como complexos de coordenação (LOPES, 1994).

A condição para que ocorra absorção da radiação infravermelha é que haja variação do momento de dipolo da molécula como consequência de seu movimento vibracional ou rotacional (o momento de dipolo é determinado pela magnitude da carga parcial envolvida na ligação polar pela distância entre dois centros de carga). Somente nestas circunstâncias, o campo elétrico alternante da radiação incidente interage com a molécula, originando os espectros. De outra forma, pode-se dizer que o espectro de absorção no infravermelho tem origem quando a radiação eletromagnética incidente tem uma componente com frequência correspondente a uma transição entre dois níveis vibracionais (SILVERSTEIN, 1979).

O registro gráfico da percentagem absorvida (ou transmitida) por uma amostra da substância, em função do número de ondas (ou comprimento de onda) da radiação infravermelha incidente, é o que se chama um espectro infravermelho, intimamente relacionado com as vibrações moleculares (LOPES, 1994).

O espectro vibracional costuma aparecer como uma série de bandas ao invés de linhas, porque a cada mudança de nível de energia vibracional corresponde uma série de mudanças de níveis de energia rotacional. As linhas se sobrepõem dando lugar às bandas observadas. A frequência ou o comprimento de onda de uma absorção depende das massas relativas dos átomos, das constantes de força das ligações e da geometria dos átomos.

Os espectros de absorção no infravermelho registram simultaneamente na abcissa o comprimento de onda (λ) em micrômetros (μm) e o número de onda (ν) em cm^{-1} .

As intensidades das bandas podem ser expressas como transmitância (T) ou absorvância (A). A transmitância é a razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide. A absorvância é o logaritmo, na base 10, do recíproco da transmitância, isto é, $A = \log_{10}(1/T)$.

Existem dois tipos de vibrações moleculares: as deformações axiais e as angulares. Uma vibração de deformação axial é um movimento rítmico ao longo do eixo da ligação, de tal forma que a distância interatômica aumente e diminua alternadamente. As vibrações de deformação angular correspondem a variações de ângulos de ligação, sejam internamente em um conjunto de átomos, sejam deste grupo de átomos em relação à molécula como um todo.

Os espectrofotômetros de infravermelho mais comuns são os de feixe duplo, que têm cinco seções principais: fonte (de radiação), área de amostra, fotômetro, rede de difração (monocromador) e detector (termopar) (SILVERSTEIN, 1979).

Podem se obter espectros de infravermelho de gases, líquidos e sólidos. As amostras gasosas podem ser examinadas em um espectrofotômetro de infravermelho, sem outra preparação prévia além da remoção do vapor de água.

Os líquidos geralmente são manuseados puros, isto é sem solvente, em camadas delgadas, principalmente porque não há solventes disponíveis, para líquidos, que sejam por si próprios totalmente livres de absorção. O grau de absorção que pode ser tolerado no solvente será função da sensibilidade do espectrofotômetro. Os líquidos de elevada viscosidade são muitas vezes simplesmente intercalados como uma camada entre duas placas de sal, pois não é fácil introduzir líquidos viscosos em celas pré-montadas.

Podem-se preparar as amostras sólidas de elevada viscosidade para análises por adição a uma placa prensada ou a uma pastilha de brometo de potássio ou, menos comumente, de iodeto de potássio ou de brometo de cério. Uma quantidade da amostra pulverizada é cuidadosamente misturada com uma quantidade pesada do sal em pó altamente purificado e seco. Depois a mistura é submetida a uma pressão de várias toneladas em um molde evacuado a fim de produzir uma placa ou disco altamente transparente que se pode inserir em um suporte especial do espectrofotômetro. O disco tem geralmente 1cm de diâmetro e talvez 0,5 cm de espessura. Para fins quantitativos, exige-se a espessura exata; algumas vezes pode-se determinar pelas dimensões do molde ou medi-la com um calibrador micrométrico.

Há riscos no uso da técnica da pastilha de brometo de potássio. Se o tamanho da partícula não for suficientemente pequeno, resultará espalhamento excessivo.

Também é possível examinar as amostras sólidas em forma de uma camada delgada depositada por sublimação ou evaporação de um solvente na superfície de uma placa de sal. Um outro procedimento muito recomendado é chamado emulsão. A amostra pulverizada é misturada a fim de formar uma pasta com um pouco de óleo pesado (geralmente se usa Nujol medicinal). O óleo apresenta umas poucas bandas de absorção isoladas.

Uma vantagem tanto da emulsão como da pastilha é que o espalhamento da radiação é reduzido a um mínimo, o que constitui uma fonte de perturbação quando se usa apenas uma amostra pulverizada (EWING, 1980).

Não existem regras rígidas para a interpretação de um espectro de infravermelho. Deve-se todavia, levar em conta certos requisitos para que a interpretação possa ser confiável. O espectro deve ser adequadamente resolvido e ser de intensidade razoável. Deve ser um composto razoavelmente puro. O espectrofotômetro deve ser calibrado contra padrões, de forma que as bandas observadas estejam colocadas em suas frequências ou comprimentos de onda próprios. Calibrações bastante razoáveis podem ser feitas com um padrão como o poliestireno. E o método de manuseio da amostra deve ser identificado. Se forem utilizados solventes é preciso indicar a concentração da solução e a espessura da célula.

Geralmente, encontram-se tabelas com valores de absorção para compostos orgânicos, ou seja, átomos e grupos de átomos ligados ao carbono, no entanto, na química de complexos de coordenação, as vibrações observadas são entre íons metálicos e grupos ou átomos. Em uma situação assim, pode-se utilizar estas tabelas, fazendo uma aproximação dos valores (SILVERSTEIN, 1979).

3 METODOLOGIA

Para realização do presente trabalho foram utilizados:

3.1- Materiais e Equipamentos

- Aquecedor-Agitador magnético Corning- Modelo PC 420;
- Agitador Mecânico Fisaton- Modelo 715;
- Forno mufla Digimac- Modelo 200 F;
- Estufa Fanem-Orion 515- Modelo A-HT
- Balança Analítica Marte- Modelo AL 500;
- Espectrofotômetro de Infravermelho AAB BOMEM-MB 102;
- Reator nuclear TRIGA IPR-R1;
- Espectrômetro Gama Canberra com detector de Ge –modelo GC1020- criostato modelo 7500SL – pré-amplificador modelo 2002C;
- Espectrômetro Gama com detector de HPGe –modelo GC5019- criostato modelo 7500SL pré-amplificador modelo 2002CSL;
- Digital Spectrum Analyzer – modelo DSA 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;
- Pipeta automática LABMATE 5,00 mL;
- Pipeta automática Gilson 10,00 mL;
- Barras Magnéticas;
- Cadinhos de platina;
- Balões volumétricos de 50,00 mL, 100,00 mL, 200,00 mL ,250,00 mL e 1000 mL;
- Pipetas volumétricas de 5,00 mL, 10,00 mL, 20,00 mL, 50,00 mL e 100,00 mL;
- Béqueres de 30 mL, 50 mL, 100 mL, 250 mL, 400 mL e 600 mL;
- Provetas de 5,0 mL, 10,0 mL, 50,0 mL e 100 ml;
- Funil de decantação;
- Vidros de relógio;
- Bastões de vidro;
- Espátulas;

- papel indicador universal;
- Membrana AA em ester de celulose 0,8 μm

3.2- Reagentes e soluções

As soluções foram preparadas com água destilada e todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

- Solução de lantânio em meio clorídrico 53,3 mg/mL;
- Solução de európio em meio clorídrico 14,1 mg/mL;
- Solução de bismuto;
- Solução de nitrato de amônio NH_4NO_3 0,05%;
- Solução de amônia NH_3 ;
- EDTA 99%- Acrós Organics;
- DTPA 98%-Fluka Chemika;
- DOTA 97%-Fluka Chemika;
- Ácido oxálico diidratado $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - QM;
- Carbonato de bismuto $\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$ 81% - Vetec;
- Ácido nítrico HNO_3 64-66% - Synth;
- Ácido sulfúrico H_2SO_4 95-97% - Merck;
- Ácido clorídrico HCl 37% - Merck;
- Nitrato de amônio NH_4NO_3 98% - Nuclear;
- Hidróxido de amônio NH_4OH 28-30% - Synth
- Petróleo - Poço CP 640 – Carmópolis – SE
- Água de poço de produção – Poço BA 196 – Buracica – BA

3.3 – Preparo e padronização de soluções

3.3.1 – Preparo das soluções

3.3.1.1 – Soluções de lantânio (La) e európio (Eu)

As soluções de lantânio (La) e európio (Eu) já se encontravam prontas em meio clorídrico. Para preparação da solução de lantânio foi utilizado nitrato de lantânio e para a de európio óxido de európio. As soluções foram então padronizadas por método gravimétrico.

3.3.1.2 – Solução de carbonato de bismuto

Foram dissolvidos 10,70g de carbonato de bismuto ($\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$) em uma mistura de 150,0 mL de ácido nítrico (HNO_3) e 350,0 mL de água destilada. O volume foi aferido para 1000,00 mL em balão volumétrico (DRABAEK, 1982). Esta solução foi preparada para ser utilizada no teste de coprecipitação.

3.3.1.3 – Solução de nitrato de amônio 0,05%

Foram pesados 5,032 g de nitrato de amônio (NH_4NO_3), dissolvidos em água destilada e o volume aferido para 100,00 mL em balão volumétrico.

3.3.1.4 – Solução de amônia 5N

Mediram-se 65,0 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH) e o volume foi aferido em balão volumétrico de 100,00 mL.

3.3.1.5 – Solução de ácido oxálico

Foi preparada a partir do ácido oxálico diidratado ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). Foram pesados 19,004 g. A massa foi dissolvida e o volume aferido para balão volumétrico de 200,00 mL

3.3.1.6- Soluções padrão de lantânio para análise por ativação neutrônica

Foram pipetados da solução padrão estoque de lantânio alíquotas de 1,50 mL, 2,00 mL, 3,00 mL, 10,00 mL, 20,00 mL, e 30,00 mL e transferidas para balão volumétrico de 50,00 mL . O volume foi aferido com água destilada.

3.3.1.7- Soluções padrão de európio para análise por ativação neutrônica

Foram pipetados da solução padrão estoque de lantânio alíquotas de 2,00 mL, 5,00 mL, 10,00 mL, 20,00 mL, 25,00 mL, e 30,00 mL e transferidas para balão volumétrico de 50,00 mL . O volume foi aferido com água destilada.

3.3.2 – Padronização das soluções estoque

As soluções estoque de lantânio (La) e európio (Eu) foram padronizadas por método gravimétrico precipitando com oxalato e também pela padronização direta, ou seja, sem precipitar a solução.

3.3.2.1 – Precipitação com oxalato

O procedimento consistiu em pipetar 15,00 mL das soluções estoque dos terras raras La e Eu em triplicata. Adicionou-se 3,00 mL de solução de oxalato para a solução de Eu e 15,00 mL para a de La e esperou-se a precipitação. Depois da formação de precipitado a solução foi filtrada e o precipitado calcinado em cadinhos de platina. Os cadinhos foram aquecidos gradativamente em forno mufla até atingir a temperatura de 900° C permanecendo nesta condição por 6 horas.

3.3.2.2 – Padronização direta

As soluções estoque de lantânio e európio foram pipetadas em triplicata direto no cadinho. As soluções foram levadas a seco em chapa aquecedora e em seguida aquecidas gradativamente em forno mufla nas mesmas condições já descritas anteriormente. Considera-se que todo o lantânio e európio presentes na solução são convertidos em óxido de lantânio e óxido de európio. A partir da massa do óxido formado foi calculada a concentração de lantânio e európio nas soluções estoque.

3.3.3 – Complexação dos terras raras com os ácidos aminopolicarboxílicos:

3.3.3.1 – Complexação de lantânio (La) com EDTA

Foram pesados 0,231g de EDTA. Esta massa foi solubilizada e a ela adicionado 1,00 mL da solução padrão de lantânio ou 53,300 mg (0,182 mmol), proporção 2:1 complexante-metal. A solução foi deixada sob agitação por 24 horas e em seguida o volume foi aferido para balão volumétrico de 1000,00 mL.

3.3.3.2 – Complexação de európio (Eu) com EDTA

Foram pesados 0,056 g de EDTA. Esta massa foi solubilizada e a ela adicionado 1,00 mL da solução padrão de európio ou 14,100 mg (0,482 mmol), proporção 2:1 complexante-metal. A solução foi deixada sob agitação por 24 horas e em seguida o volume foi aferido para balão volumétrico de 1000,00 mL.

3.3.3.3 – Complexação de lantânio (La) com DTPA

Foram pesados 0,336 g de DTPA. Esta massa foi solubilizada e a ela adicionado 1,00 mL da solução padrão de lantânio ou 53,300 mg (0,182 mmol), proporção 2:1 complexante-metal. A solução foi deixada sob agitação por 24 horas e em seguida o volume foi aferido para balão volumétrico de 1000,00 mL.

3.3.3.4 – Complexação de európio (Eu) com DTPA

Foram pesados 0,186 g de DTPA. Esta massa foi solubilizada e a ela adicionado 1,00 mL da solução padrão de európio ou 14,100 mg (0,358 mmol), proporção 2:1 complexante-metal. A solução foi deixada sob agitação por 24 horas e em seguida o volume foi aferido para balão volumétrico de 1000,00 mL.

3.3.3.5 – Complexação de lantânio (La) com DOTA

Foram pesados 0,349 g de DOTA. Esta massa foi solubilizada e a ela adicionado 1,00 mL da solução padrão de lantânio ou 53,300 mg (0,132 mmol), proporção 2:1 complexante-metal. A solução foi deixada sob agitação por 24 horas e em seguida o volume foi aferido para balão volumétrico de 1000,00 mL.

3.3.3.6 – Complexação de európio (Eu) com DOTA

Foram pesados 0,081 g de DOTA. Esta massa foi solubilizada e a ela adicionado 1,00 mL da solução padrão de európio ou 14,100 mg (0,349 mmol), proporção 2:1 complexante-metal. A solução foi deixada sob agitação por 24 horas e em seguida o volume foi aferido para balão volumétrico de 1000,00 mL.

3.3.4 – Processo de coprecipitação

As amostras foram preparadas segundo Drabaek. (1982).

Foram preparados 250,00 mL de solução Eu-complexante a 2,0 µg/mL em água de poço de produção e 250,00 mL de solução de La-complexante a 2,0 µg/mL em água de poço de produção. Misturou-se as duas soluções e foi medido o pH. A solução foi acidificada com 2,0 mL de ácido sulfúrico (H₂SO₄), sob agitação magnética. O pH foi medido novamente. Após 15 minutos de agitação foram adicionados 4,0 mL de solução de bismuto. A amostra ficou 1 hora sob agitação e após este tempo o volume foi reduzido para 200 mL. Em seguida foram adicionados 20,0 mL de solução de amônia (NH₃) 5N. Houve a formação de um precipitado. A solução foi filtrada e o precipitado dissolvido em ácido nítrico (HNO₃). Adicionou-se 20,0 mL de solução de amônia (NH₃) 5N para precipitar novamente. Filtrou-se a solução e o precipitado foi lavado com 50,0 mL de solução de nitrato de amônio (NH₄NO₃) 0,05%. O precipitado foi seco a 80° C. As amostras foram analisadas por ativação neutrônica.

3.3.5 – Preparação de amostras para análise no infravermelho

Foram feitas complexações dos terras raras lantânio e európio, com os agentes complexantes EDTA, DTPA e DOTA na proporção 1:2 (terras raras – complexante). Foram pesadas as seguintes massas:

- EDTA para o lantânio 0,680 g e 0,172 g para o európio;
- DTPA para o lantânio 0,906 g e 0,221 g para o európio;
- DOTA para o lantânio 1,210 g e 0,225 g para o európio.

Adicionou-se 200,0 mL de água destilada e 3,00 mL das soluções padrão de lantânio e európio. As soluções foram colocadas para evaporar até a secura.

3.3.6 – Preparação de amostras para teste de partição

As amostras foram preparadas na proporção 1:1 (100,0 mL do complexo e 100,0 mL de petróleo). Como o petróleo se apresentava muito viscoso, não foi possível a agitação das amostras. As amostras foram, então, preparadas segundo Setarge (1999) na proporção 1:9, óleo e

complexo respectivamente. A solução do complexo foi diluída em diferentes concentrações. A 180,0 mL de cada concentração foi adicionado 20,0 mL de petróleo. As amostras foram preparadas em béquer de 400 mL e colocadas sob agitação durante 24 horas. Amostras foram coletadas e em seguida analisadas por ativação neutrônica.

3.3.6.1-Preparação de soluções do complexo em diferentes concentrações

3.3.6.1.1- Complexos de lantânio e európio

As soluções para lantânio e európio com todos os complexantes EDTA, DTPA e DOTA foram preparadas da mesma forma, proporção 2:1 complexante-metal.

Pipetou-se da solução padrão volumes de 10,00 mL, 20,00 mL, 50,00 mL e 100,00 mL e transferidos para balões volumétricos de 200,00 mL. O volume foi aferido com água do poço de produção.

3.4-Testes em corpo de prova

O teste de bancada consiste em uma simulação do transporte do traçador utilizando um corpo de prova representativo da formação do reservatório e reproduzindo em suas características essenciais as condições físicas do ambiente no dito reservatório.

Os testes foram realizados no próprio CDTN com o auxílio do CENPES/PETROBRÁS que disponibilizaram o equipamento completo para a execução dos testes de deslocamento em meios porosos, composto de sistemas de injeção, coleta do efluente, sensores de pressão e temperatura, além do necessário para a montagem do corpo de prova.

3.4.1-Esquema Simplificado da Aparelhagem

A aparelhagem utilizada nos testes de deslocamento convencionais em meios porosos é composta basicamente de um sistema de injeção de fluidos, o modelo físico de reservatório e um sistema de coleta de efluentes além de sensores para medição da pressão.

O sistema de injeção de fluidos em meios porosos é constituído de uma bomba de vazão constante que aciona seletivamente, através de válvulas, os vasos de transferência, contendo os fluidos a serem injetados.

O corpo de prova é composto de uma amostra do reservatório em estudo encapsulada com resina Epóxi e previamente saturada com os fluidos de interesse.

O sistema de coleta é constituído por um coletor automático contendo provetas onde o efluente do teste do deslocamento é coletado para posterior análise.

A ilustração do esquema está representada na Figura 7.

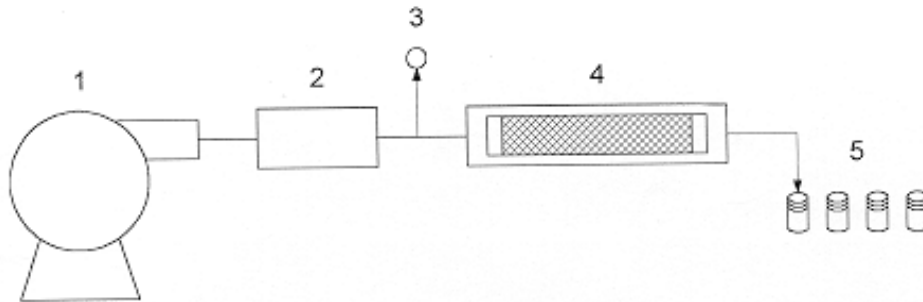


FIGURA 7– Esquema de teste em corpo de prova



FIGURA 8 – Montagem feita pelo CENPES/PETROBRÁS para o teste em corpo de prova

O sistema é constituído de uma bomba de vazão constante (1), recipiente para armazenamento da solução teste (2), medidor de pressão (3), corpo de prova (4) que é composto

de uma amostra do reservatório em estudo encapsulado com resina Epóxi e saturada previamente com os fluidos de interesse e sistema de coleta das amostras (5). O teste de em corpo de prova é realizado para verificar se ocorre interação da rocha do reservatório com o traçador.



FIGURA 9: Corpo de prova encapsulado e sistema coletor de amostras

3.4.2-Teste de Deslocamento

Foram realizados dois testes de deslocamento com objetivo de determinar os parâmetros de interação de cada traçador candidato com a rocha. Dentre os traçadores candidatos utilizou-se o cloreto de európio e o complexo lantânio-EDTA. Uma vez que a equipe do CENPES veio a este centro levou-se um dia para montagem do equipamento de teste e quatro dias para execução.

Cada teste resultou em 120 amostras que foram analisadas por a ativação neutrônica.

Os resultados foram enviados para o CENPES/ PETROBRÁS, tratados e devolvidos na forma de gráficos.

3.5 – Análise por ativação neutrônica

As amostras são ativadas juntamente com padrões permitindo a análise comparativa por meio da curva padrão, uma vez que o número de contagens obtidas é diretamente proporcional a quantidade de material radioativo presente na amostra.

A radiação gama interage com o detector 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 da amostra. Logo, os dados podem ser analisados por meio de curva padrão.

Alíquotas de 1,00 mL das amostras e de padrões são transferidos para tubo de polietileno e vedados com parafina para evitar vazamentos. As alíquotas foram colocadas em porta-amostra de poliestireno e irradiadas por 8 horas na mesa giratória do reator nuclear TRIGA IPR – R1 do CDTN com potência de 100 KW e com um fluxo de nêutrons de $6,6 \times 10^{11} \text{ n.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$. O tempo de espera para retirada das amostras foi de 48 horas. Após o período de espera os padrões e as amostras são contadas por um determinado tempo, cada um, sendo mantida a mesma geometria em todas as contagens. Para tanto, é utilizado um espectrômetro gama Canberra e os dados são coletados e armazenados pelo programa MaestroTMII da EG & Ortec. A curva padrão é construída com a área do pico de maior intensidade do nuclídeo versus concentração do padrão após serem feitas as correções de tempo. A área do pico é fornecida pelo programa MaestroTMII. A partir da curva padrão foi calculada a concentração das amostras.

4 RESULTADOS E ANÁLISE DOS RESULTADOS

4.1 – Padronização das soluções de lantânio e európio

As concentrações obtidas para as soluções de európio e lantânio foram:

- Padronização com precipitação: La = $53,3 \pm 5,2$ mg/mL e Eu = $14,1 \pm 1,3$ mg/mL
- Padronização direta: La = $57,6 \pm 5,2$ mg/mL e Eu = $14,1 \pm 1,3$ mg/mL

4.2 – Espectrometria no infravermelho

A análise por espectrometria no infravermelho foi realizada para verificar a complexação dos terras raras e dos agentes complexantes de forma qualitativa.

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 em um molde evacuado a fim de produzir um disco ou pastilha homogênea e transparente. Esta pastilha foi inserida em um suporte especial do espectrofotômetro AAB BOMEM – MB 102 para se fazer a análise. Foram feitos 32 varreduras, ou seja: uma acumulação de espectros. O espectro resultante é uma média destes 32.

Os ácidos aminopolicarboxílicos EDTA, DTPA e DOTA quando se encontram livres absorvem fortemente na região de $1750-1700\text{ cm}^{-1}$ devido à vibração de estiramento do grupo CO_2 . Quando estão coordenados ocorre deslocamento da banda e a absorção é na região de $1650-1590\text{ cm}^{-1}$ (SÓCRATES,1997).

Os espectros dos ácidos livres e complexados estão apresentados abaixo:

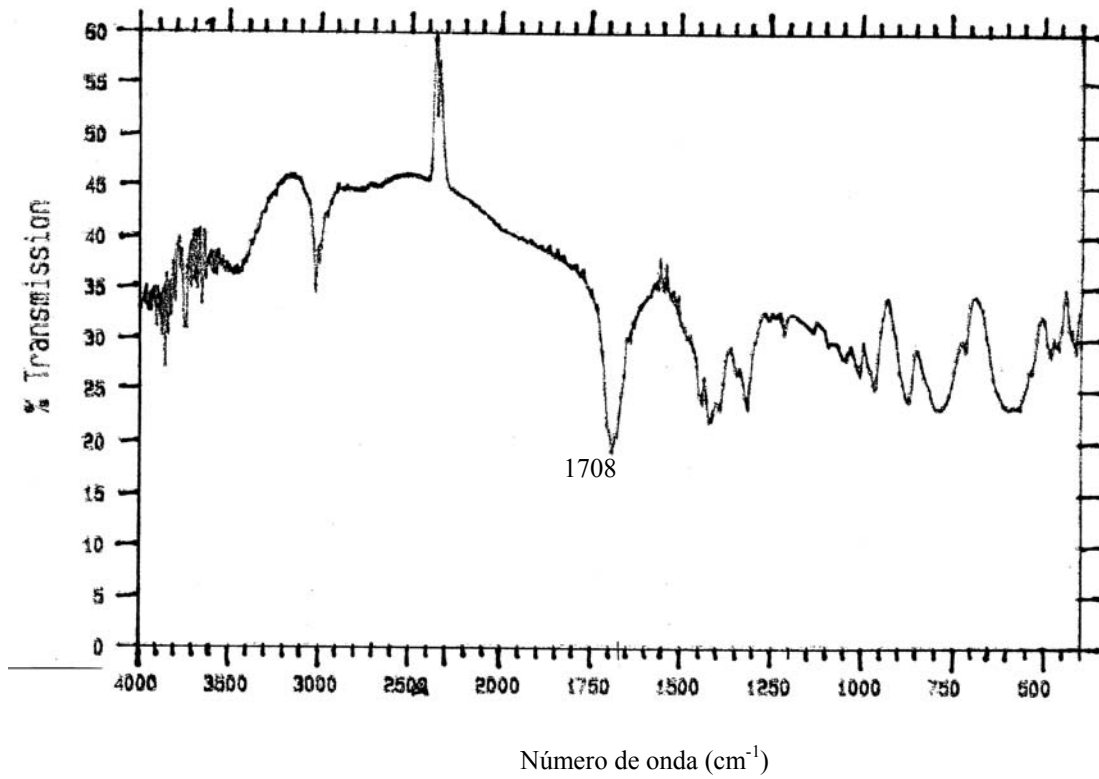


FIGURA 10: Espectro do EDTA na região do infravermelho

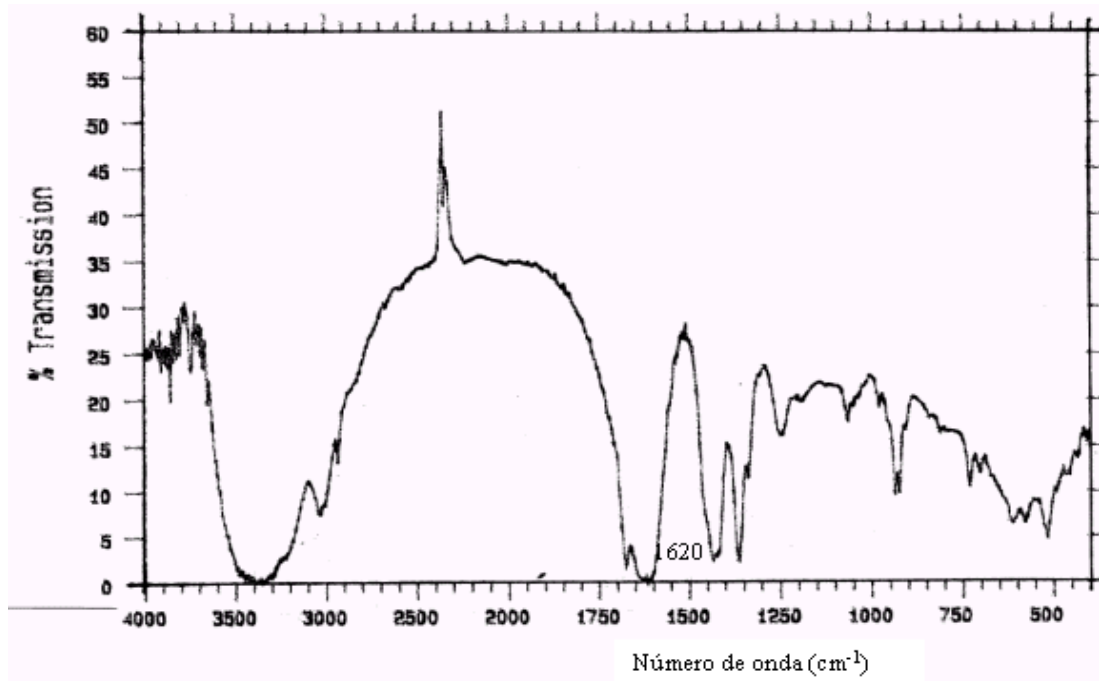


FIGURA11: Espectro do Eu-EDTA(2:1) na região do infravermelho

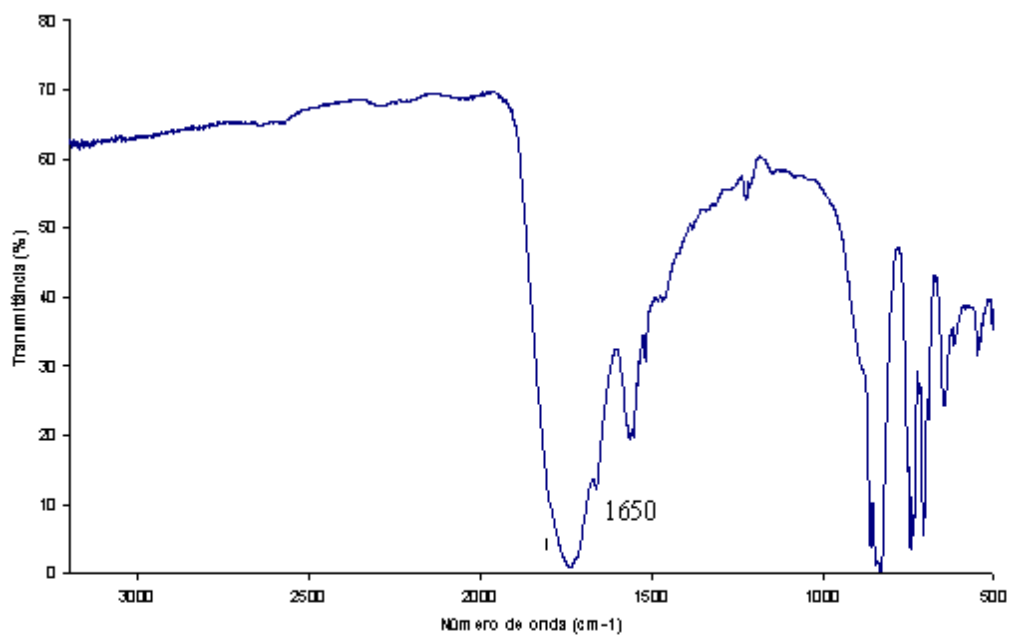


FIGURA 12 : Espectro dp La-EDTA (2:1) na região do infravermelho

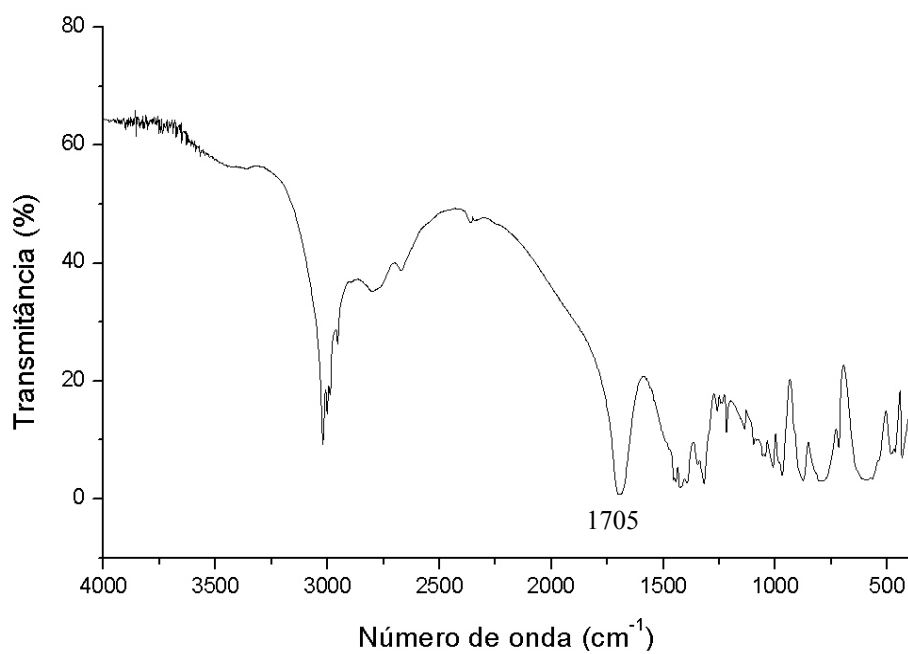


FIGURA 13: Espectro do DTPA na região do infravermelho

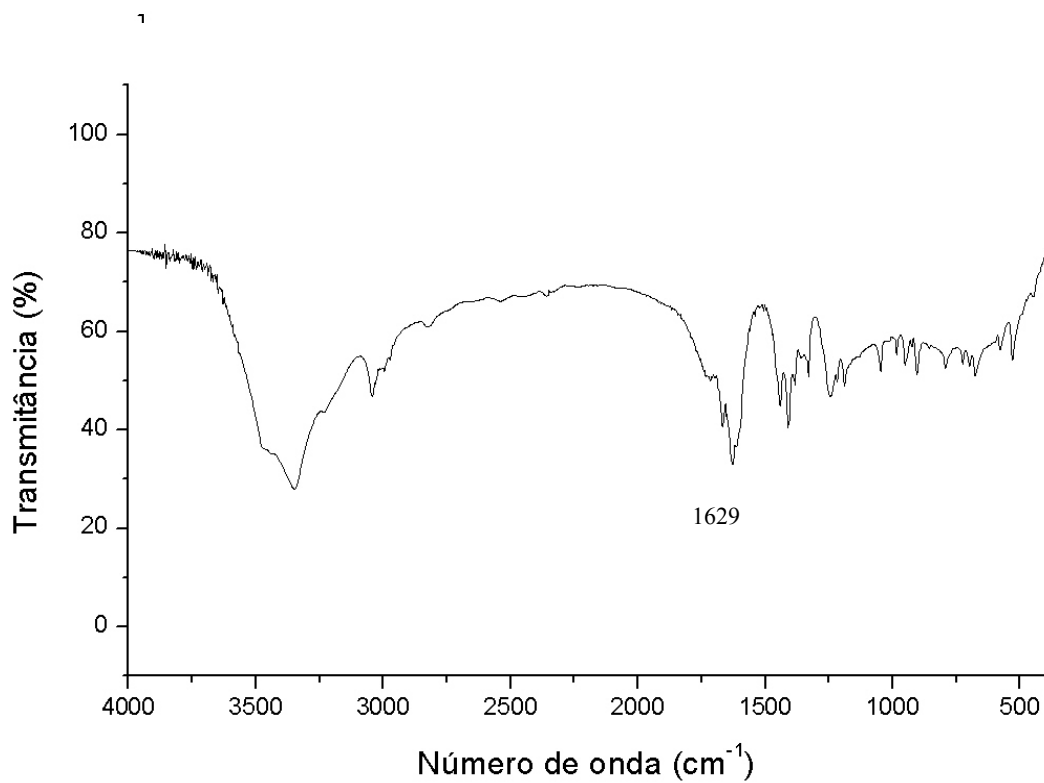


FIGURA 15: Espectro do Eu-DTPA (2:1) na região do infravermelho

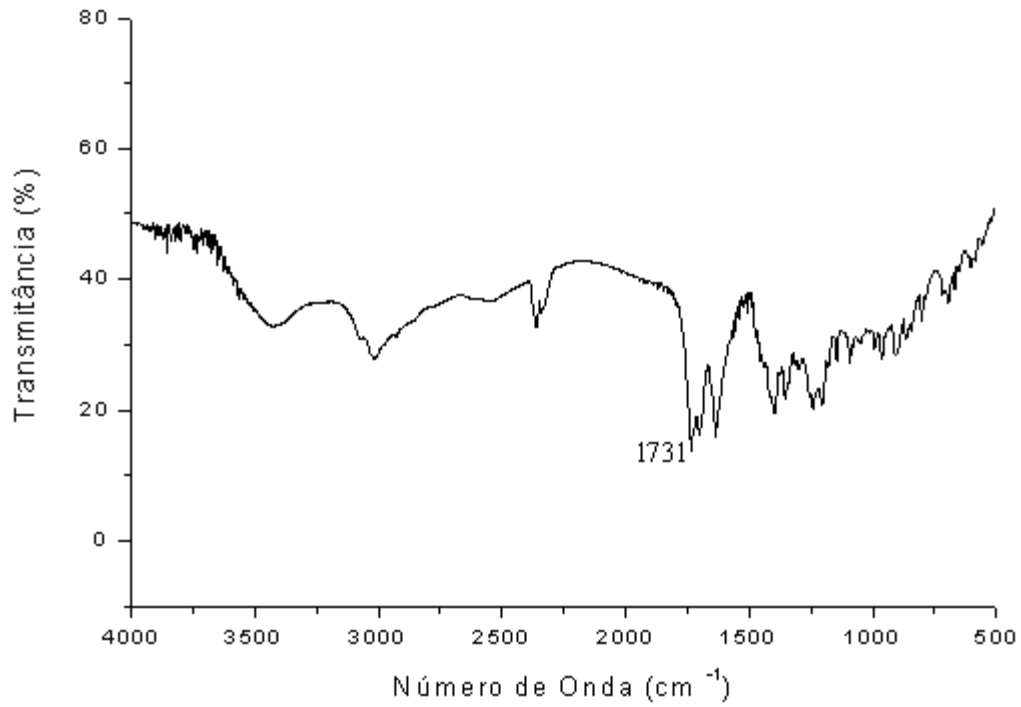


FIGURA 16 : Espectro do DOTA na região do infravermelho

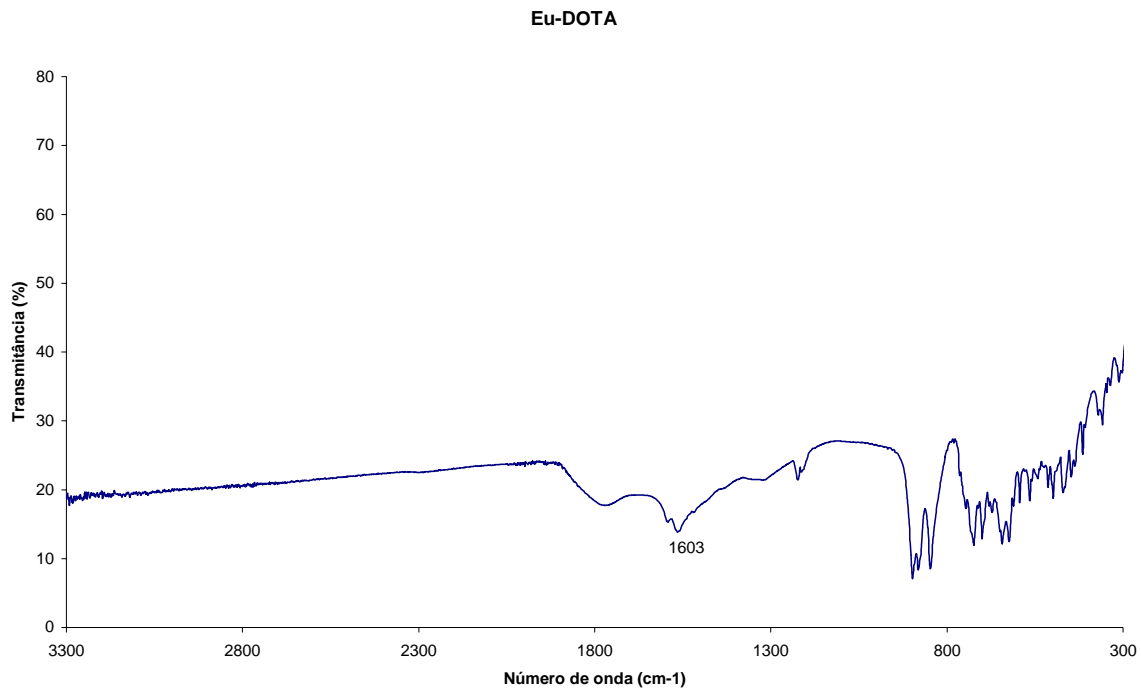


FIGURA 17: Espectro do Eu-DOTA (2:1) na região do infravermelho

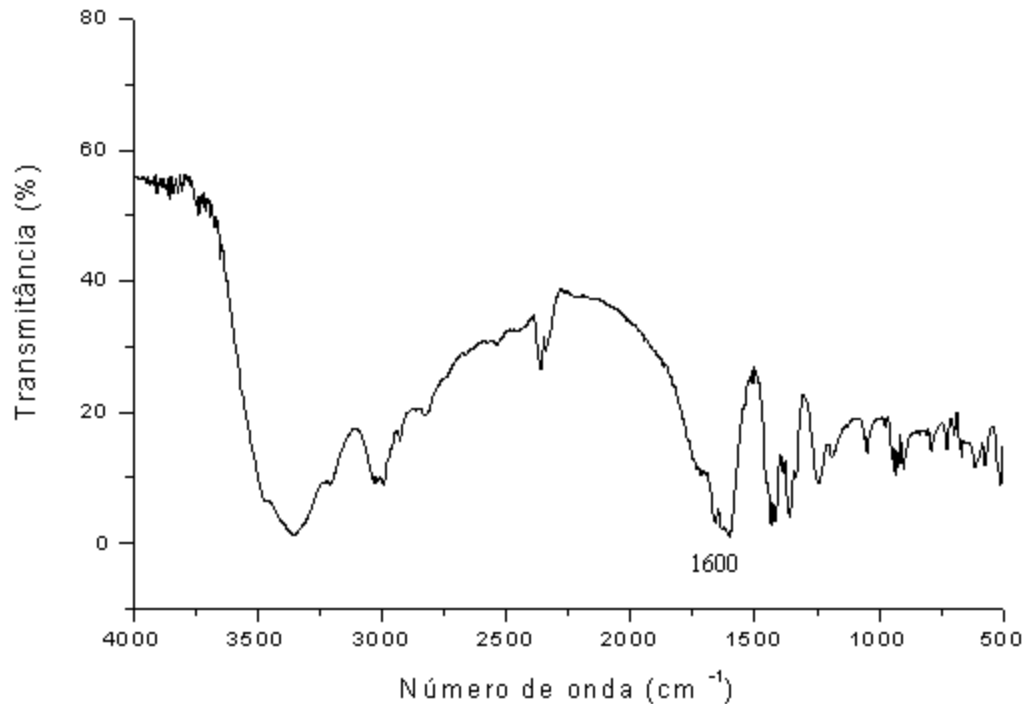


FIGURA 18: Espectro do La-DOTA (2:1) na região do infravermelho

Observando os espectros dos ácidos aminopolicarboxílicos EDTA, DTPA e DOTA podemos verificar que todos possuem uma banda de absorção na região descrita na literatura que é de 1750-1700 cm^{-1} . O EDTA apresenta absorção em 1708 cm^{-1} , o DTPA em 1705 cm^{-1} e o DOTA em 1731 cm^{-1} . Pode-se concluir que houve a complexação dos ácidos com os terras raras devido ao deslocamento das bandas do EDTA, DTPA e DOTA para a região de 1650 a 1590 cm^{-1} quando se observa os espectros dos complexos. Os picos de absorção foram para Eu-EDTA 1620 cm^{-1} , La-EDTA 1650 cm^{-1} , La-DTPA 1614 cm^{-1} , Eu-DTPA 1629 cm^{-1} , Eu-DOTA, 1600 cm^{-1} e La-DOTA 1600 cm^{-1} .

4.3 – Teste de partição

Os testes de partição consistem em agitar uma mistura do óleo (petróleo do campo de produção de Carmópolis – SE) e da solução aquosa do traçador ETR complexado, com concentração conhecida, na razão volumétrica óleo:água :: 1:9, durante 24 horas. As amostras

forma coletadas na fase aquosa e em seguida analisadas por ativação neutrônica. A partir da curva padrão construída foi calculada a concentração final das soluções. Os complexos utilizados para o teste de partição foram: $^{140}\text{La-EDTA}$, $^{152}\text{Eu-EDTA}$, $^{140}\text{La-DTPA}$, $^{152}\text{Eu-DTPA}$, $^{140}\text{La-DOTA}$ e $^{152}\text{Eu-DOTA}$.

(De acordo com os valores da Tabela 2, atividade de ^{152}Eu produzida é 5,6 vezes maior do que a de ^{154}Eu).

4.3.1 – Teste de partição La-EDTA

No caso do complexo de $^{140}\text{La-EDTA}$ a curva padrão foi construída a partir de cinco amostras com concentrações de La-EDTA conhecidas, sendo as taxas de contagem corrigidas em função dos respectivos tempos de decaimento. Os valores obtidos são indicados na TAB. 3 que é da concentração dos padrões e a taxa de contagem corrigida calculada e plotado no GRÁF. 1.

Durante os testes de misturamento, observou-se que o petróleo foi se tornando extremamente viscoso com o tempo de agitação, impossibilitando a continuação da agitação da mistura.

TABELA 3 - Concentração de padrões e taxa de contagem corrigida - $^{140}\text{La-EDTA}$

Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Taxa de contagem corrigida (cps)
2,13	2,60
3,20	3,73
5,33	6,74
10,66	13,70
21,32	25,03

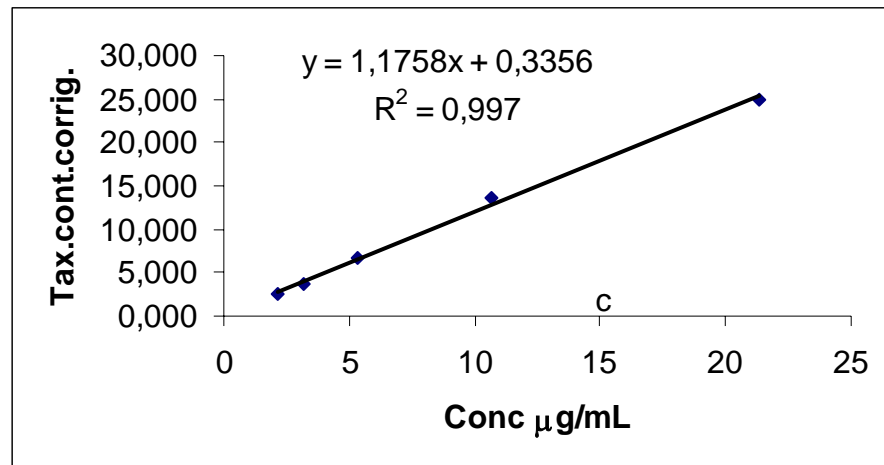


GRÁFICO 1 - Curva de calibração para $^{140}\text{La-EDTA}$.

Os resultados das concentrações calculadas após análise por ativação neutrônica na fase aquosa estão apresentados na TAB. 4. Resultados detalhados das medições envolvidas nestas análises estão mostradas nas TAB. A1 a A 6 do Apêndice.

TABELA 4 - Concentrações das amostras de $^{140}\text{La-EDTA}$ na fase aquosa.

Teste	Volume inicial (mL)	Concentração inicial ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Volume final (mL)	Concentração final ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
A	180,00	2,900	170,00	$2,758 \pm 0,101$
B	180,00	5,800	160,00	$5,587 \pm 0,0973$
C	180,00	11,600	170,00	$11,579 \pm 0,0975$
D	180,00	2,900	170,00	$2,879 \pm 0,100$
E	180,00	5,800	170,00	$5,698 \pm 0,0972$

O coeficiente de partição óleo/fase aquosa (K_{oa}) foi calculado para todos os testes de acordo com a definição:

$$K_{oa} = \frac{C_{org}}{C_{aq}} \quad (4.3)$$

onde:

C_{org} = Concentração final na fase orgânica

C_{aq} = Concentração final na fase aquosa

Cálculo:

$$C_{aq} = 2,758 \mu\text{g.mL}^{-1}$$

$$C_{inicial} = 2,900 \mu\text{g.mL}^{-1}$$

A perda de traçador pela fase aquosa é calculada como

$$Perda = (C_{inicial} \times V_{inicial}) - (C_{aq} \times V_{final}) \quad (4.4)$$

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

$$C_{org} = \frac{Perda}{V_{org}} \quad (4.5)$$

onde V_{org} = volume da fase orgânica

Teste A:

$$C_{org} = \frac{53,14 \mu\text{g}}{20,00 \text{ mL}} = 2,657 \mu\text{g.mL}^{-1}$$

$$K_{oa} = \frac{2,675 \mu\text{g.mL}^{-1}}{2,758 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 0,963$$

Teste B:

Repetindo a mesma rota de cálculo do coeficiente de partição, com os valores pertinentes, obtém-se:

$$K_{oa} = \frac{7.504 \mu\text{g.mL}^{-1}}{5.587 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 1,343$$

Teste C:

$$K_{oa} = \frac{5.571 \mu\text{g.mL}^{-1}}{11.579 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 0,481$$

Teste D:

$$K_{oa} = \frac{1.314 \mu\text{g.mL}^{-1}}{2.879 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 0,456$$

Teste E:

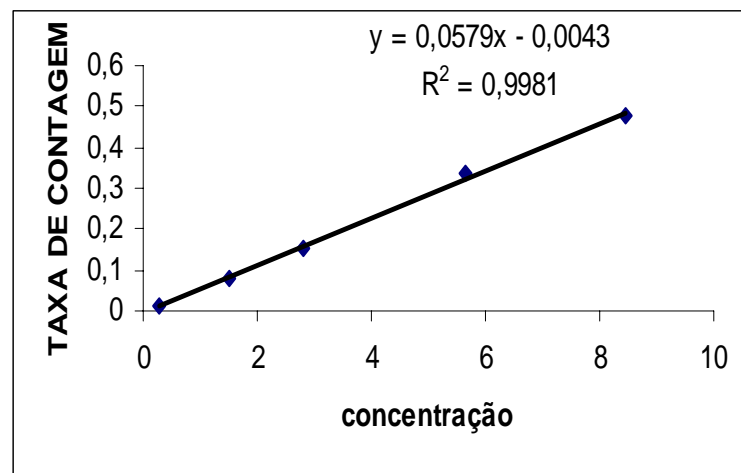
$$K_{oa} = \frac{2.968 \mu\text{g.mL}^{-1}}{5.794 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 0,512$$

4.3.2 – Teste de partição Eu-EDTA

Para o complexo $^{152}\text{Eu-EDTA}$ foram executados dois testes designados como F e G. A curva padrão foi construída com a taxa de contagem corrigida do tempo de decaimento, tal como indicado na TAB. 5 e plotado no GRÁF. 2 a seguir.

TABELA 5 - Concentração de padrões e taxa de contagem corrigida - ^{152}Eu -EDTA.

Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Taxa de contagem corrigida (cps)
0,267	0,191
1,599	1,182
2,665	1,994
5,330	4,043
10,660	8,058

GRÁFICO 2 - Curva de calibração para ^{152}Eu -EDTA.

Os resultados das concentrações calculadas após análise por ativação neutrônica na fase aquosa estão apresentados na TAB. 6:

TABELA 6 - Concentrações das amostras de ^{152}Eu -EDTA na fase aquosa.

Teste	Volume inicial (mL)	Concentração inicial ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Volume final (mL)	Concentração final ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
F	180,00	3,375	170,00	$3,372 \pm 0,0256$
G	180,00	7,050	170,00	$7,035 \pm 0,0281$

O coeficiente de partição óleo/fase aquosa (K_{oa}) para estes testes foi calculado da mesma forma que na Seção 4.3.1.

Teste F:

$$K_{oa} = \frac{1.713 \mu\text{g.mL}^{-1}}{3.372 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 0,508$$

Teste G:

$$K_{oa} = \frac{3.653 \mu\text{g.mL}^{-1}}{7.035 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 0,519$$

4.3.3 – Teste de partição La-DTPA

Para o complexo $^{140}\text{La-DTPA}$ foram executados dois testes designados como H e I. A curva padrão foi construída com as taxas de contagem corrigidas do tempo de decaimento, tal como indicado na TAB. 7 e plotado no GRÁF. 3 a seguir.

TABELA 7 - Concentração de padrões e taxa de contagem corrigida - $^{140}\text{La-DTPA}$.

Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Taxa de contagem Corrigida (cps)
2,665	0,710
5,330	1,602
10,660	3,314

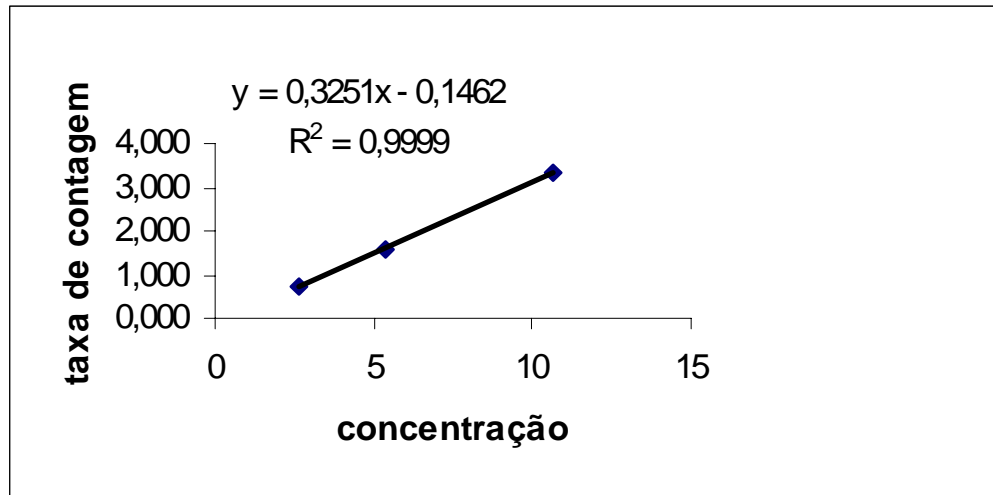


GRÁFICO 3 - Curva de calibração para ^{140}La -DTPA.

Os resultados das concentrações calculadas após análise por ativação neutrônica na fase aquosa estão apresentados na TAB. 8.

TABELA 8 - Concentrações das amostras de ^{140}La -DTPA na fase aquosa.

Teste	Volume inicial (mL)	Concentração inicial ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Volume final (mL)	Concentração final ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
H	180,00	2,900	160,00	$2,842 \pm 0,103$
I	180,00	5,800	160,00	$5,846 \pm 0,105$

Os coeficientes de partição óleo/água (K_{oa}) calculados para estes testes foram:

Teste H:

$$K_{oa} = \frac{3,364 \mu\text{g.mL}^{-1}}{2,842 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 1,184$$

Teste I:

$$K_{oa} = \frac{5,432 \mu\text{g.mL}^{-1}}{5,846 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 0,929$$

4.3.4- Teste de partição Eu-DTPA

Para o complexo $^{152}\text{Eu-DTPA}$ foram executados dois testes designados como J e K. A curva padrão foi construída com a taxa de contagem corrigida do tempo de decaimento tal como indicado na TAB. 9 e plotado no GRÁF. 4 a seguir.

TABELA 9 - Concentração de padrões e taxa de contagem corrigida $^{152}\text{Eu-DTPA}$.

Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Taxa de contagem Corrigida (cps)
2,82	17,706
5,64	34,757
8,46	52,237

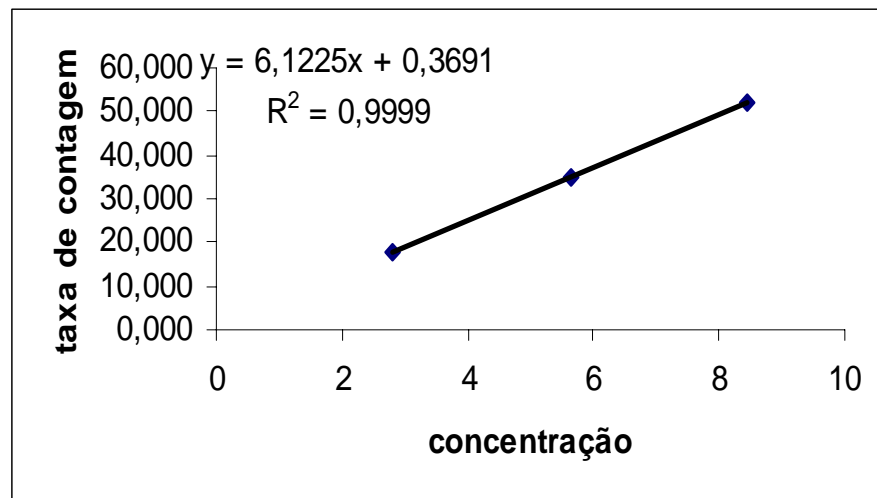


GRÁFICO 4 - Curva de calibração para $^{152}\text{Eu-DTPA}$.

Os resultados das concentrações calculadas após análise por ativação neutrônica na fase aquosa estão apresentados na TAB. 10

TABELA 10 - Concentrações das amostras de ^{152}Eu -DTPA na fase aquosa.

Teste	Volume inicial (mL)	Concentração inicial ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Volume final (mL)	Concentração final ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
J	180,00	3,380	160,00	$3,307 \pm 0,00226$
K	180,00	7,330	170,00	$7,308 \pm 0,00251$

Os coeficientes de partição óleo/água calculados para estes testes forneceram:

Teste J:

$$K_{oa} = \frac{3.964 \mu\text{g.mL}^{-1}}{3.307 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 1,199$$

Teste K:

$$K_{oa} = \frac{3.852 \mu\text{g.mL}^{-1}}{7.308 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 0,527$$

4.3.5 – Teste de partição La-DOTA

Para o complexo ^{140}La -DOTA foram executados dois testes designados como L e M. A curva padrão foi construída com a taxa de contagem corrigida do tempo de decaimento tal como indicado na TAB. 11 e plotado no GRÁF. 5 a seguir.

TABELA 11 - Concentração de padrões e taxa de contagem corrigida ^{140}La -DOTA.

Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Taxa de contagem Corrigida (cps)
2,66	1,593
5,33	3,664
10,66	7,022

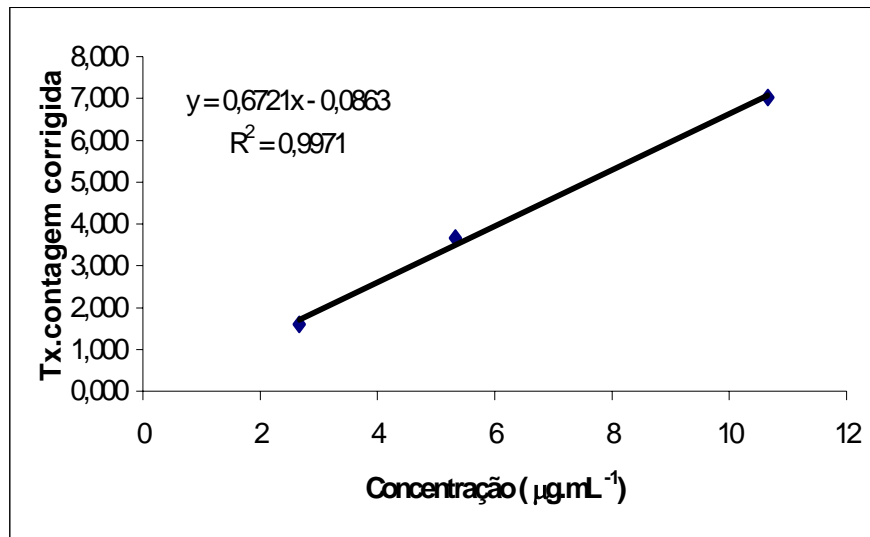


GRÁFICO 5 - Curva de calibração para ¹⁴⁰La-DOTA.

Os resultados das concentrações calculadas após análise por ativação neutrônica na fase aquosa estão apresentados na TAB. 12.

TABELA 12 - Concentrações das amostras de ¹⁴⁰La-DOTA na fase aquosa.

Teste	Volume inicial (mL)	Concentração inicial (µg.mL ⁻¹)	Volume final (mL)	Concentração final (µg.mL ⁻¹)
L	180,00	2,900	170,00	2,887 ± 0,0976
M	180,00	5,800	170,00	5,768 ± 0,0992

Os seguintes valores foram calculados para o coeficiente de partição óleo/água (K_{oa}):

Teste L:

$$K_{oa} = \frac{1.5605 \mu\text{g.mL}^{-1}}{2.887 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 0,541$$

Teste M:

$$K_{oa} = \frac{3.172 \mu\text{g.mL}^{-1}}{5.768 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 0,549$$

4.3.6 – Teste de partição Eu-DOTA

Para o complexo $^{152}\text{Eu-DOTA}$ foram executados dois testes designados como N e O. A curva padrão foi construída com as taxas de contagem corrigidas do tempo de decaimento tal como indicado na TAB. 13 e plotado no GRÁF. 6 a seguir.

TABELA 13 - Concentração de padrões e taxa de contagem corrigida $^{152}\text{Eu-DOTA}$.

Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Taxa de contagem Corrigida (cps)
2,82	6,408
5,64	27,748
8,46	41,805

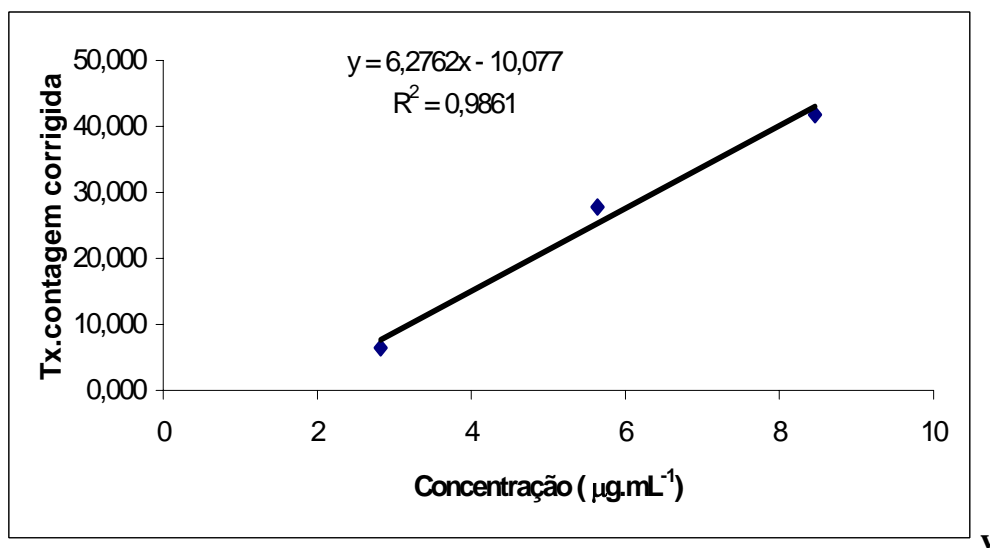


GRÁFICO 6 - Curva de calibração para $^{152}\text{Eu-DOTA}$.

Os resultados das concentrações calculadas após análise por ativação neutrônica na fase aquosa estão apresentados na TAB. 14.

TABELA 14 - Concentrações das amostras de ^{152}Eu -DOTA na fase aquosa.

Teste	Volume inicial (mL)	Concentração inicial ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Volume final (mL)	Concentração final ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
N	180,00	3,840	170,00	$3,802 \pm 0,479$
O	180,00	7,050	170,00	$7,003 \pm 0,488$

Foram calculados os seguintes coeficientes de partição óleo/água (K_{oa}) para estes testes:

Teste N:

$$K_{oa} = \frac{1.883 \mu\text{g.mL}^{-1}}{3.802 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 0,495$$

Teste O:

$$K_{oa} = \frac{3.925 \mu\text{g.mL}^{-1}}{7.003 \mu\text{g.mL}^{-1}} = 0,560$$

A TAB. 15 consolida os coeficientes de partição K_{ao} medidos em todos os testes realizados.

TABELA 15 - Coeficientes de partição

Teste	Complexo	Concentração ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Coeficiente de partição (K_{ao})
A	$^{140}\text{La-EDTA}$	2,900	0,963
B	$^{140}\text{La-EDTA}$	5,800	1,343
C	$^{140}\text{La-EDTA}$	11,600	0,479
D	$^{140}\text{La-EDTA}$	2,900	0,451
E	$^{140}\text{La-EDTA}$	5,800	0,512
F	$^{152}\text{Eu-EDTA}$	3,375	0,508
G	$^{152}\text{Eu-EDTA}$	7,050	0,519
H	$^{140}\text{La-DTPA}$	2,900	1,184
I	$^{140}\text{La-DTPA}$	5,800	0,929
J	$^{152}\text{Eu-DTPA}$	3,380	1,199
K	$^{152}\text{Eu-DTPA}$	7,330	0,527
L	$^{140}\text{La-DOTA}$	2,900	0,541
M	$^{140}\text{La-DOTA}$	5,800	0,549
N	$^{152}\text{Eu-DOTA}$	3,840	0,495
O	$^{152}\text{Eu-DOTA}$	7,050	0,560

Para proporcionar uma melhor comparação visual dos valores do coeficiente de partição mostrados na TAB. 15, seus valores foram plotados na FIG. 19.

v

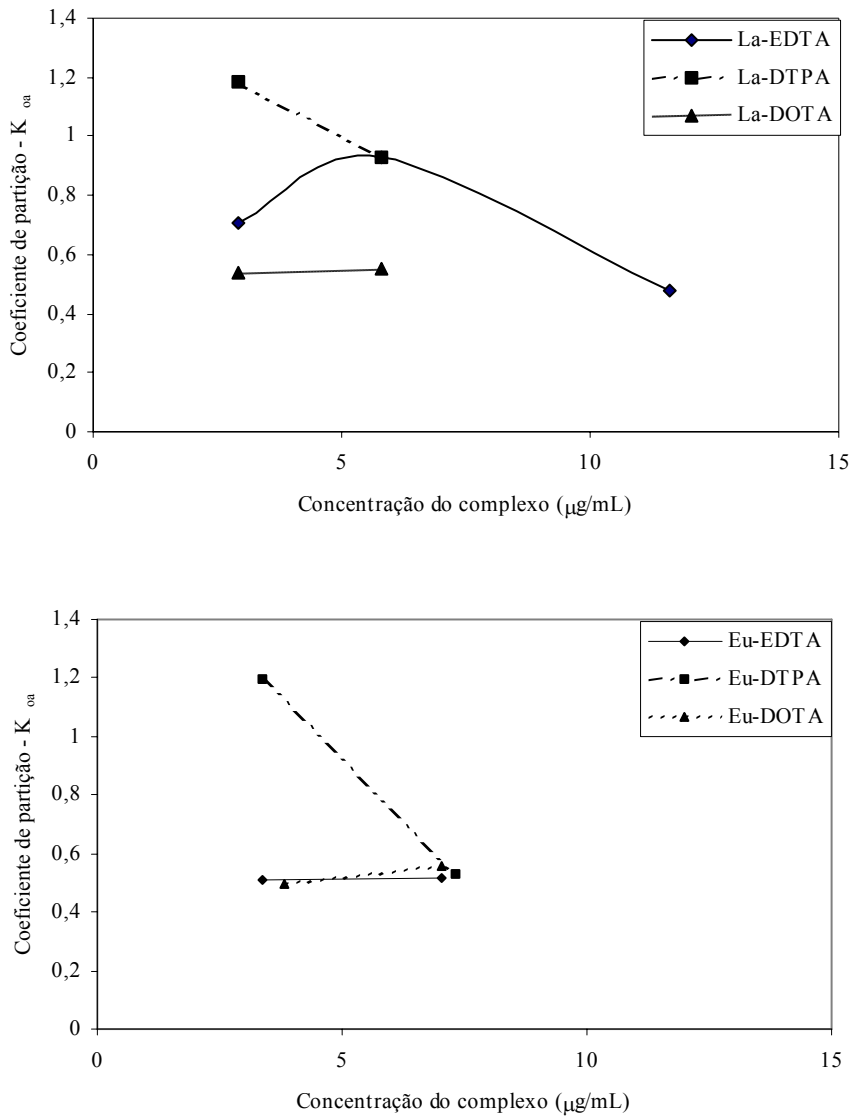


FIGURA 19 – Coeficientes de partição dos complexos de lantânio e európio

Pode ser observado que:

- Os coeficientes de partição decrescem com o aumento da quantidade de traçador utilizado.
- Os complexos com DOTA têm melhor desempenho como traçadores da fase aquosa, por exibirem menores coeficientes de partição.
- Segundo este mesmo critério, os complexos com DTPA têm o pior desempenho.

- Contudo, comparando-se o comportamento do európio, verifica-se que os seus complexos com DOTA e com EDTA mostraram desempenhos equivalentes.

Os dois elementos terras raras testados, quando complexados com os ácidos aminopolicarboxílicos tendem a se concentrar na fase aquosa. Mas isto não impediu que uma quantidade significativa migrasse para a fase orgânica. O ideal para um traçador da fase aquosa consistiria em um coeficiente de partição óleo-água muito baixo ou próximo de zero.

4.4– Teste de Coprecipitação

Quase todos os métodos de análise de traçadores ativados são submetidos a um procedimento de coprecipitação, neste caso com carbonato de bismuto ($\text{Bi}_2(\text{CO}_3)_3$), antes da irradiação. O procedimento é feito com o intuito de eliminar elementos que possam estar presentes na água do poço de produção como por exemplo o sódio, bromo, cloro, etc, que podem ser ativados e interfiram na análise da amostra desejada.

Após o processo de coprecipitação já descrito na Seção 3.3.4, amostras do filtrado e do precipitado foram analisados por ativação neutrônica e no filtrado não foram detectados os terras raras, como esperado. Estes foram detectados no precipitado na concentração de $1,857 \mu\text{g},\text{mL}^{-1}$. No filtrado foram detectados bromo e sódio.

4.5 – Teste em corpo de prova

O teste em corpo de prova é um teste de adsorção dos terras raras que consiste em uma simulação do transporte do traçador utilizando um corpo de prova representativo da formação do reservatório.

Foram testados por este método apenas os complexos de La-EDTA e cloreto de európio (Eu não complexado).

Como material do corpo de prova foi utilizada uma rocha característica de reservatórios de petróleo denominada “Berea”, 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 desta solução através do corpo de prova, bem como o do solvente (água de produção), são promovidos por bombas de

deslocamento positivo, capazes de vencer elevadas perdas de carga. O fluxo na saída é coletado em um amostrador automático programável.

Antecedendo o teste o corpo de prova é impregnado com a água de produção. O teste inicia-se com o bombeio deste fluido até ser atingido o regime estacionário, quando então a alimentação é instantaneamente comutada para a solução de traçador por uma válvula de três vias. O traçador passa a ser alimentado a uma vazão constante (da ordem de umas poucas dezenas de mililitros por hora) durante um tempo necessário para a varredura de um determinado número de volumes porosos internos (VPI), após os quais a alimentação é novamente comutada para a água de produção. Toma-se o cuidado de manter a vazão inalterada em todas as etapas do teste. As vazões e pressões são medidas e registradas durante todos os testes, que foram executados à temperatura ambiente. Um esquema e fotos da montagem são mostrados nas FIGS. 6, 7 e 8 da Seção 3.4.

O corpo de prova e os equipamentos utilizados no teste foram pelo Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo A. Miguez de Mello – CENPES, da Petrobrás, que também disponibilizou seus técnicos para operá-los nas dependências do CDTN. A preparação dos traçadores e sua análise ficaram a cargo do CDTN.

Um teste inicial foi efetuado usando o trítio como traçador pois, sendo este um traçador praticamente ideal, seu comportamento serviria como referência para a avaliação dos desempenhos dos demais traçadores. O tempo de injeção adotado foi inferior a 1 VPI, que é relativamente curto, em função da limitação com quantidade de atividade a ser manipulada. O resultado deste teste é mostrado na FIGS. 20, 21 e 22.

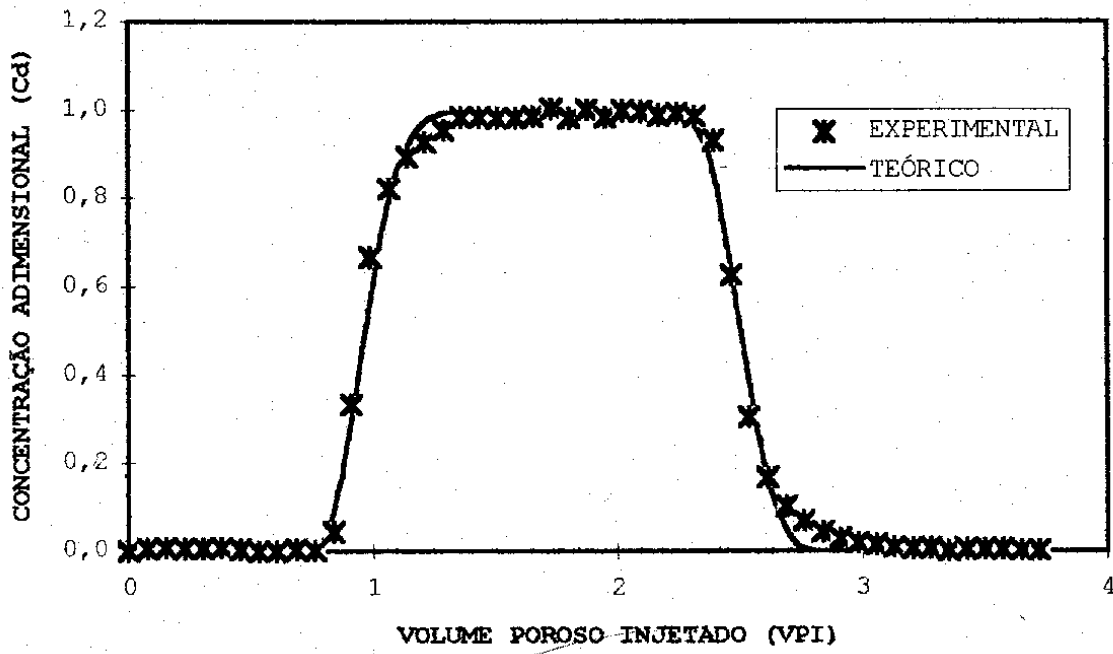


FIGURA 20 - Perfil do traçador trítio no teste 1

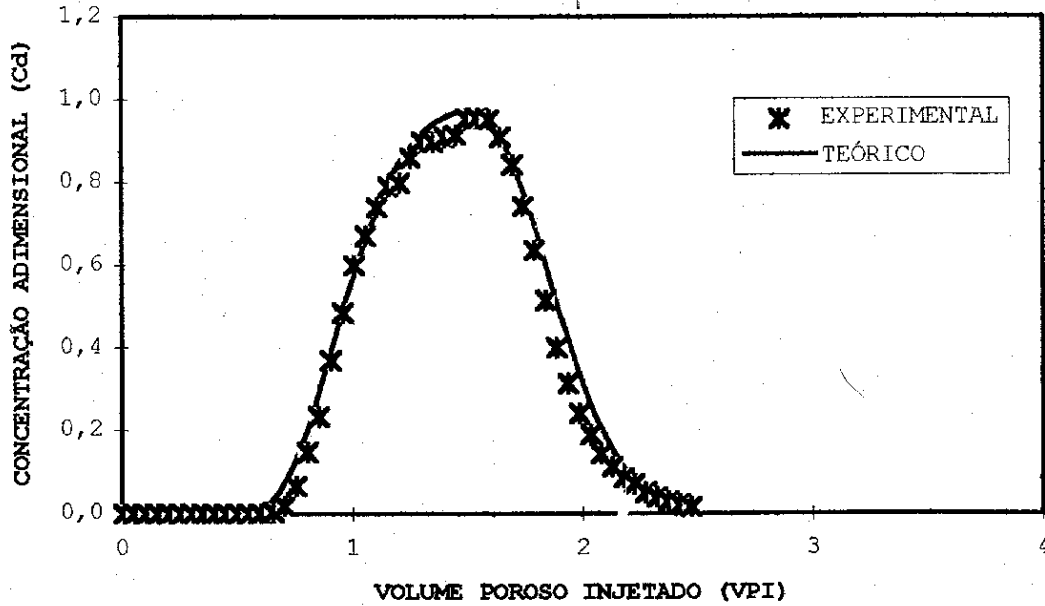


FIGURA 21 - Perfil do traçador trítio no teste 2

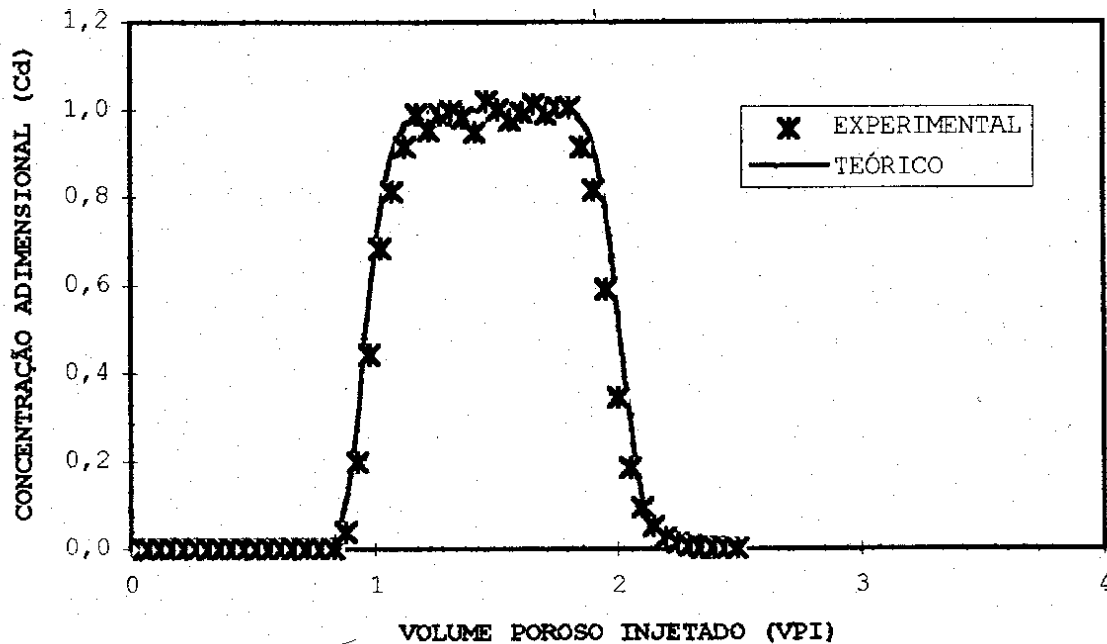


FIGURA 22 - Perfil do traçador trítio no teste 3

Nestas figuras as curvas contínuas correspondem a um fluxo pistão ideal (resposta em banco) e a um fluxo com dispersão axial (cujo coeficiente de dispersão foi ajustado à resposta do traçador). Pode-se observar que na resposta do traçador (linha pontilhada) tanto a parte ascendente como a descendente não são instantâneas, o que se deve à inevitável dispersão que ocorre no interior do corpo de prova. No entanto há uma notável simetria em relação ao centróide da curva, e que se obteve um ajuste excelente ao modelo da dispersão, sem atraso em relação à resposta ideal. Estas são duas indicações de não ter ocorrido retenção do traçador no interior dos poros do corpo de prova.

Nos testes com soluções de Eu e La-EDTA (FIGS. 23 e 24) observam-se atrasos da curva de traçador em relação à resposta ideal, tanto nas etapas ascendentes como nas descendentes das respostas. Esta é uma indicação da ocorrência de adsorção dos traçadores nas superfícies internas dos poros do corpo de prova, seguida de dessorção quando o fluxo de água de produção é restabelecido e a concentração na fase aquosa é diminuída. Portanto estes traçadores claramente não se comportam como ideais. Esta não idealidade é mais pronunciada no caso do európio não complexado.

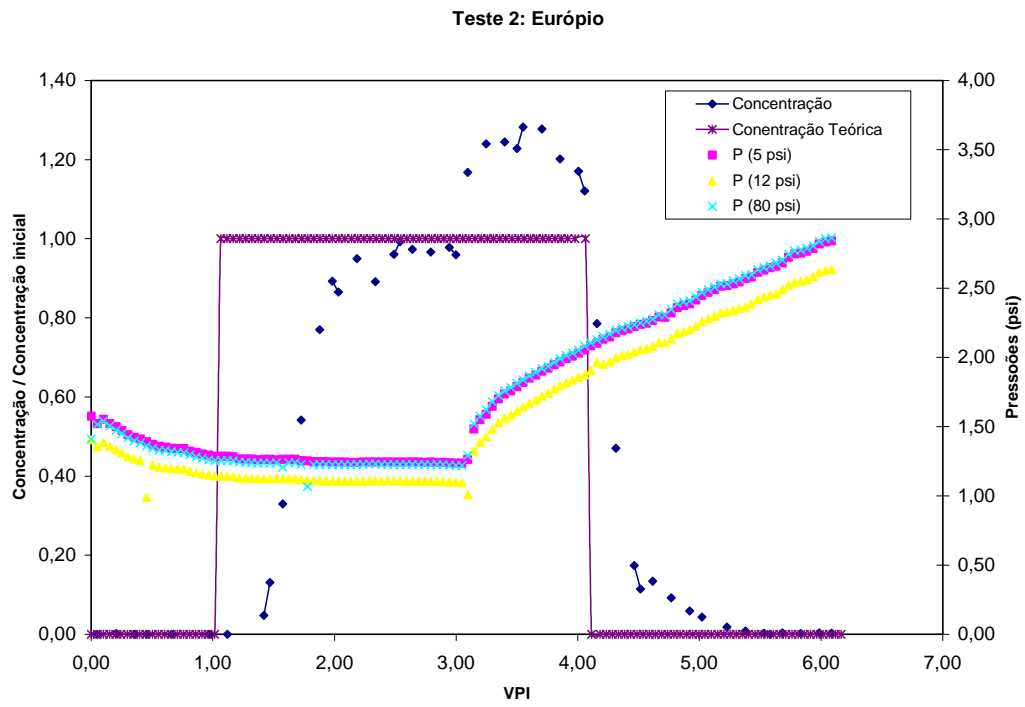


FIGURA 23 - Perfil do traçador cloreto de európio no teste em corpo de prova

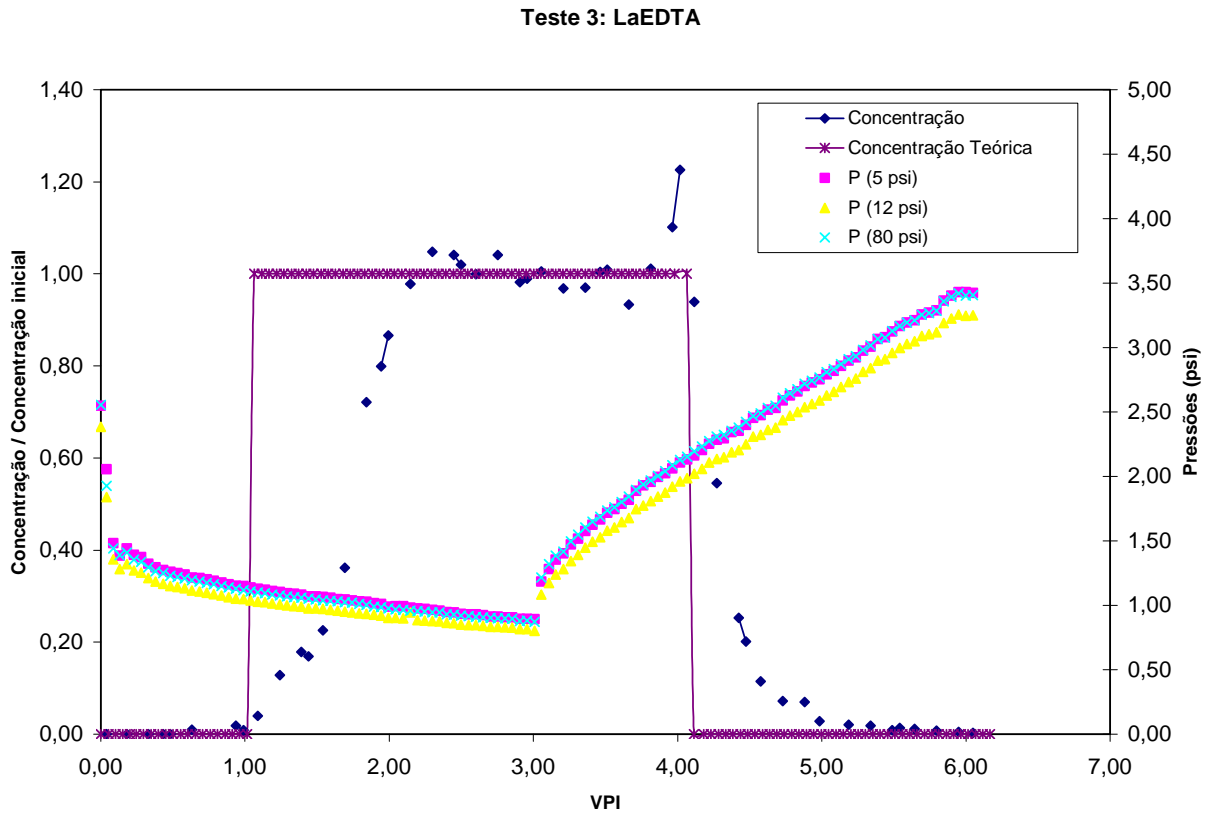


FIGURA 24 - Perfil do traçador La-EDTA no teste em corpo de prova

5. CONCLUSÕES

Observando os espectros de infravermelho podemos verificar que metal e ligantes foram efetivamente complexados.

Com o processo de coprecipitação foi possível eliminar os elementos interferentes que estavam presentes na água do poço de produção, sódio (Na) e bromo (Br), sendo detectados apenas os terras raras, como esperado, no precipitado.

Independentemente das dificuldades experimentais relacionadas com o tipo particular de óleo bruto disponibilizado para os testes, observou-se neste trabalho um desempenho ainda insatisfatório dos traçadores. Serão necessários mais testes, de preferência utilizando fases orgânicas mais simples (como, por exemplo, o solvente clássico octanol) e óleos cujas características geológicas não se alterem sob agitação. Serão também necessários equipamentos mais avançados para os testes, como as colunas cromatográficas e os correspondentes detectores.

De qualquer forma o coeficiente de partição é uma característica singular em cada sistema trifásico óleo/rocha/água de produção ou injeção. Como tal, os traçadores terão que ser testados em cada situação particular que se apresentar.

A fase óleo neste tipo de aplicação, por mais complexa que seja, representa um fluido não polar. As moléculas de seus constituintes são certamente ainda menos polarizáveis do que as da água. Disto poder-se-ia inferir que os complexos ETR-ácidos aminopolicarboxílicos funcionem bem para impedir a adsorção do traçador às superfícies sólidas dos poros com suas cargas negativas, mas não sejam tão eficazes para impedir a migração da fase aquosa para a orgânica.

Porém, mesmo que os terra raras complexados com estes ligantes revelem ter um coeficiente de partição óleo-água significativo, isto não impede que sejam empregados como traçadores. Desde que estes coeficientes sejam bem quantificados e se apresentem constantes para casa sistema trifásico, poderão ser empregados em uma outra importante modalidade de aplicação: a dos traçadores de partição, que determinam importantes parâmetros dos reservatórios, tal como a saturação de óleo residual ou a sinalização da aproximação da frente de água injetada antes que a mesma atinja o poço de produção (BJØRNSTAD, 1991).

No teste com o trítio, usado como traçador de referência para avaliação dos demais traçadores, observou-se que não ocorreu retenção do traçador no interior dos poros do corpo de prova. Houve uma inevitável dispersão que acompanha todos os escoamentos em meios porosos e que é acusada nas fases ascendente e descendente da resposta ao banco de traçador injetado. Verifica-se porém que são simétricos os desvios relativamente à resposta ao fluxo em pistão ideal.

Nos testes com cloreto de európio e La-EDTA observou-se atrasos da curva do traçador em relação à resposta ideal. Estes atrasos ocorreram tanto na fase ascendente como na descendente, o que indica a ocorrência de adsorção dos traçadores nas superfícies internas dos poros do corpo de prova, seguida de dessorção. Portanto estes compostos não possuem um padrão de comportamento que os qualifique como traçadores adequados da fase aquosa, donde a necessidade de procurar complexa-los mais eficientemente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABRÃO, A. **Química e tecnologia das terras raras**. Rio de Janeiro: CETEM/ CNPQ, 1994, 183 p.

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. **Practical aspects operating a neutron activation analysis laboratory**. Viena: IAEA, 1990. 251p. (TECDOC 564).

AYALA, J. D. **Cristalografia química e estrutural dos complexos de Sc(III), Y(III) e Ln(III) com os ligantes 2, 4, 6-trinitro-fenolato e 1, 4-ditiano-1,4-dióxido**. Tese de doutoramento. 399p.. São Paulo: Universidade de São Paulo/ Instituto de Química, 1994.

BJØRNSTAD, T. **Selection of tracers for oil and gas reservoir evaluation**. Report IFE/KR/E-91/009, Institutt for Energiteknikk, Kjeller, Norway, 1991,43 p.

BJØRNSTAD, T.; MAGGIO, G. E. **Radiotracer technology as applied to interwell communication in oilfields**. (Manuscript for publication in IAEA Technical Report Series: "Radiotracers and Sealed Sources Application in Industry"), 2000.

BÜNZLI, J. C. G.; CHOPPIN, G. R. **Lanthanide probes in life, chemical and earth sciences-Theory and practice**. Amsterdam: Elsevier Science, 1989. 432p..

BYEGARD, J.; SKARNEMARK, G.; SKALBERG, M. The stability of some metal EDTA, DTPA and DOTA complexes: application as tracers in groundwater studies. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**. v. 241, n. 2, p.281-290, 1999

CHIOTAN, C.; ZAMFIR, I.; SZABO, M. Chemical state of ^{35}S formed by the $^{35}\text{Cl}(n,p)$ reaction. **Journal Inorganic Nuclear Chemistry**. v. 26, p.1132-1134, 1964.

CHOPPIN, G. ; RYDBERG, J.; LILJENZIN, J. O. **Radiochemistry and Nuclear chemistry : theory and application**. Oxford: sn, 1980. P.410-414.

DRABAEK, I. Analysis and time stability of activable hydrosferic tracers. **Journal of Radionalytical Chemistry**. v.75, n. 1-2, p. 97-106.

EWING, G. W. A absorção da radiação: infravermelho, In _____ **Métodos instrumentais de análise química**. São Paulo: Edgard Blücher ,1980.v.1.cap.5.

HUTCHINS, R. D.; DOVAN, H. T. Aqueous tracers for oilfield applications, *In: INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON OILFIELD CHEMISTRY* , Anaheim, 1991, **Anais**,,Anahein: [sn],1991.

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

KELLER, C. **Radiochemie**. Recife: UFPE, 1981. 354p.

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

LOPES, J. C. D. Aplicações da espectroscopia no infravermelho, In: _____, **Curso de espectroscopia no infravermelho**. [Belo Horizonte]: UFMG, 1994. cap. 4.

MELO, M. A. **Aplicação pioneira na Petrobras de traçador radioativo para caracterização de reservatórios-Campo de Carmópolis**. Rio de Janeiro: Petrobras, 1998.

MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA. **Terras raras**. Disponível em: <http://www.mct.gov.br>, Acesso em: 20 abr.2002.

MOELLER, T. The chemistry of the lanthanides, In _____ **Comprehensive Inorganic chemistry**. New York: Pergamon Press, 1975. p.39-45.

MURRAY, A.; WILLIAMS, D. L. **Organic syntheses with isotope**. New York: Interscience Publishers, 1958. p.2009.Pt.2.

NAYAK, D. Multitracer techniques: applications in chemical and life sciences. **Applied radiation and isotopes**. v.54, p. 195-202, 2001.

OHLWEILER, O. A. **Química analítica quantitativa**. Porto Alegre: LTC, 1981. V.2.

PETROBRÁS, **O petróleo e a petrobras**, Disponível em: <http://www.petrobras.com.br>. Acesso em: 20 jul.2004.

ROHWER, P. S., ETNIER, E. L. Estimation of dose to man from environmental tritium. In : AMERICAN NUCLEAR SOCIETY NATIONAL TOPICAL MEETING, 1980, Dayton. **Proceedings...** Dayton: ANS, 1980.

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 III .

SETARG, B.; et al. Partitioning and interfacial tracers to characterize non-aqueous phase liquids (NAPLs) in natural aquifer material. **Physical Chemistry Earth (B)**. v.24, n.6, p.501-510, 1999.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRILL, T. C. Espectrometria no infravermelho. In: _____ **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 3 ed: Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 1979. cap.3.

SOCRATES, G. **Infrared characteristic group frequências** – tables and charts. 2.ed. Chichester: John Wiley, 1997, 249 p.

STEINNES, E. Rare earth determination by neutron activation analysis. *In*: NATO Advanced Study Institute, 1972, Kjeller. **Proceedings...** Oslo: Universitetsforlaget, 1973. p.165-181.

ZEMEL, B. Interwell water tracers. *In*: _____ **Tracers in the oilfield**. New York: Elsevier, 1995. cap.3.

7 - APÊNDICES

7.1 APÊNDICE A

RESULTADOS DAS ANÁLISES POR ATIVAÇÃO EFETUADAS NOS TESTES DE PARTIÇÃO

Tabela A1 – Análise por ativação neutrônica – Teste de partição $^{140}\text{La-EDTA}$

Padrões	Concentração ($\mu\text{g},\text{mL}^{-1}$)	Tempo após irradiação (s)	Contagem bruta	Contagem corrigida	Tempo de contagem (S)	Taxa de contagem corrigida (cps)	Concentração calculada ($\mu\text{g},\text{mL}^{-1}$)	Intervalo de confiança (95%)
P1	2,132	0	19800	19800	7609,4	2,602	1,928	0,102749
P2	5,33	7772	9900	10275,28	1524,2	6,741	5,448	0,097477
P3	10,66	9416	9210	9634,651	703,1	13,703	11,369	0,097252
P4	21,32	10214	19700	20687,2	826,5	25,030	21,002	0,118439
P5	3,198	11138	7100	7488,845	2003,7	3,738	2,893	0,100951
Amostras								
A	2,900	440195	1412	11614,59	3245,7	3,578	2,758	0,101189
B	5,800	423164	2772	21017,45	3043,9	6,905	5,587	0,097344
C	11,600	331910	3482	17057,21	1217,8	14,007	11,627	0,097496
D	2,900	361414	2021	11403,65	3064,9	3,721	2,879	0,100976
E	5,800	347229	3277	17271,64	2455	7,035	5,698	0,097242

Tabela A2 – Análise por ativação neutrônica – Teste de partição ¹⁵²Eu-EDTA

Padrões	Concentração ($\mu\text{g},\text{mL}^{-1}$)	Taxa de contagem (cps)	Concentração calculada ($\mu\text{g},\text{mL}^{-1}$)	Intervalo de confiança (95%)
P1	0,282	0,014891	0,280	0,028316
P2	1,500	0,080788	1,485	0,026849
P3	2,820	0,150495	2,798	0,025896
P4	5,640	0,335242	5,624	0,26698
P5	8,460	0,48	8,425	0,030394
Amostras				
F	3,375	0,190949	3,372	0,118421
G	7,050	0,403071	7,035	0,195273

Tabela A3 - Análise por ativação neutrônica – Teste de partição ^{140}La -DTPA

Padrões	Concentração ($\mu\text{g},\text{mL}^{-1}$)	Tempo após irradiação (s)	Contagem bruta	Contagem corrigida	Tempo de contagem (S)	Taxa de contagem corrigida (cps)	Concentração calculada ($\mu\text{g},\text{mL}^{-1}$)	Intervalo de confiança (95%)
P1	2,665	6220	36800	37912,246	53381,2	0,710	2,634	0,103371
P2	5,330	2939	4910	4979,5698	3109,2	1,602	5,376	0,103672
P3	10,660	0	4010	4010	1209,9	3,314	10,644	0,126179
Amostras								
H	2,900	83496	1629	2429,3305	3123,6	0,778	2,842	0,103087
I	5,800	152037	2658	5503,3476	3137	1,754	5,846	0,104587

Tabela A4 – Análise por ativação neutrônica – Teste de partição ^{150}Eu -DTPA

Padrões	Concentração ($\mu\text{g},\text{mL}^{-1}$)	Tempo após irradiação (s)	Contagem bruta	Contagem corrigida	Tempo de contagem (s)	Taxa de contagem corrigida (cps)	Concentração calculada ($\mu\text{g},\text{mL}^{-1}$)	Intervalo de confiança (95%)
P1	2,82	1367	12200	12550,21	708,8	17,706	2,832	0,002266
P2	5,64	2130	10200	10659,865	306,7	34,757	5,617	0,002347
P3	8,46	2523	15300	16120,428	308,6	52,237	8,472	0,002672
Amostras								
J	3,38	59805	7197	24823,975	1204,1	20,616	3,307	0,002261
K	7,33	65859	15091	59002,416	1307,9	45,112	7,308	0,002514

Tabela A5 – Análise por ativação neutrônica – Teste de partição ^{140}La -DOTA

Padrões	Concentração ($\mu\text{g},\text{mL}^{-1}$)	Tempo após irradiação (s)	Contagem bruta	Contagem corrigida	Tempo de contagem (s)	Taxa de contagem corrigida (cps)	Concentração calculada ($\mu\text{g},\text{mL}^{-1}$)	Intervalo de confiança (95%)
P1	2,665	7208	4980	5154,839	3236,4	1,593	2,498	0,098076
P2	5,330	736	4400	4415,53	1205	3,664	5,580	0,098892
P3	10,660	5287	2760	2830,747	403,1	7,022	10,577	0,11789
Amostras								
L	2,900	93493	7879	12326,48	6648,4	1,854	2,887	0,097638
M	5,800	105670	3046	5052,188	1332,9	3,790	5,768	0,099255

Tabela A6 – Análise por ativação neutrônica – Teste de partição ^{152}Eu -DOTA

Padrões	Concentração ($\mu\text{g},\text{mL}^{-1}$)	Tempo após irradiação (s)	Contagem bruta	Contagem corrigida	Tempo de contagem (s)	Taxa de contagem corrigida (cps)	Concentração calculada ($\mu\text{g},\text{mL}^{-1}$)	Intervalo de confiança (95%)
P1	2,82	1999	11100	11569,02	1805,5	6,408	2,627	0,489559
P2	5,64	3940	16800	18227,84	656,9	27,748	6,027	0,500953
P3	8,46	4703	12000	13227,19	316,4	41,805	8,267	0,572855
Amostras								
N	3,84	0	8340	8339,993	605	13,785	3,802	0,47867
O	7,05	15874	15042	20894,24	616,8	33,875	7,003	0,48811

7.2 APÊNDICE B

OTIMIZAÇÃO DOS VOLUMES DOS SOLVENTES NA DETERMINAÇÃO DE COEFICIENTES DE PARTIÇÃO