



VANTAGENS DA UTILIZAÇÃO DA CROMATOGRAFIA IÔNICA NO MONITORAMENTO DE ÁGUAS PRODUZIDAS DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

Álvaro Gustavo P. Galvão¹; Jildimara de Jesus Santana¹; Emily Cintia Tossi de Araújo Costa¹; Yasmin Maria da Silva Menezes²; Djalma Ribeiro da Silva¹

¹ Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Núcleo de Processamento Primário e Reuso de Água Produzida e Resíduos - alvarogusthavo@hotmail.com, jildimarasantana@gmail.com, emily.tossi@gmail.com, djalma@ccet.ufrn.br,

² Universidade Federal de Campina Grande - yasminmsmenezes@gmail.com

RESUMO

Considerando suas problemáticas, a água produzida que está associada à produção do petróleo ainda é considerada um resíduo desta indústria, pela complexidade da matriz e desencadeamento de malefícios que sua alta salinidade provoca como a incrustação e a corrosão, quanto em problemas de impacto ambiental por seu descarte e reuso inapropriado. Este efluente deve ser regularmente monitorado para além de não ser descartado de maneira errônea possa ser melhor estudado para que seu uso seja melhor explorado. A técnica de Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES) é bastante difundida na quantificação de cátions, porém a Cromatografia Iônica (IC) vem como uma alternativa versátil, tendo em vista que pode ser utilizada na determinação simultânea dos cátions e ânions. Sendo assim, objetivou-se a comparação da determinação dos cátions pelas duas técnicas, a fim de se comprovar a eficácia da utilização da técnica de IC. Com os resultados obtidos foram feitos o cálculo de Balanço Iônico (BI) dos íons majoritários onde o critério para aceitação, para amostras de água produzida, foi de 10% de erro. Os resultados mostraram que a IC apresentou um erro menor do que o (BI) para cátions por ICP-OES e ânions por IC, evidenciando que a técnica de cromatografia iônica pode ser utilizada em substituição das demais na determinação dos íons majoritários por se tratar de uma técnica de metodologia relativamente simples a qual atendeu o monitoramento destes íons nessa complexa matriz.

Palavras-chave: Monitoramento, água produzida, Cromatografia Iônica.

1. INTRODUÇÃO

Durante as etapas de exploração e produção de petróleo e gás em terra (*onshore*) ou mar (*offshore*) existe a geração concomitante de um efluente aquoso, denominado água produzida, que representa a maior corrente de resíduo na

produção do óleo cru [MONDAL, WICKRAMASINGHE, 2008].

Nos estágios iniciais de produção, os campos de petróleo produzem pequenos volumes de água, mas, geralmente, esse volume aumenta, podendo atingir percentuais da ordem de 80% a 90% das vazões brutas (óleo mais água) do volume total extraído do poço



com a maturidade do campo, estágio no qual o campo já atingiu a sua capacidade máxima de produção [BABADAGLI, 2007].

Devido a vários elementos que a compõe, a AP é potencialmente perigosa ao meio ambiente. A combinação de vários desses elementos, as quantidades e as características do local onde o efluente for descartado devem ser levadas em conta para avaliar um possível impacto ambiental. Poderá ocorrer poluição em rios, mar, lagos, contaminação de aquíferos e do solo, causando danos à flora e à fauna [SILVA, 2000]. A preocupação com a água produzida não se limita apenas a questões ambientais, mas também a sua capacidade de provocar uma série de problemas nas operações de produção, transporte e refino do petróleo, tais como a incrustação e a corrosão.

A alta salinidade associada à água produzida pode causar problema de incrustações nas tubulações. Elas são geradas a partir da precipitação dos sais, que em sua maioria são insolúveis ou pouco solúveis, como por exemplo: carbonatos, sulfatos, óxidos e hidróxidos. As incrustações tendem a se depositar nas paredes das tubulações, acumulando-se, e podendo causar problemas como perda de pressão, diminuição do escoamento da produção e aumento no consumo de energia [ANDRADE, SOLETTI, CARVALHO, 2009].

A corrosão é, resumidamente, a deterioração de materiais que ocorre a partir da ação química ou eletroquímica do meio. Alguns íons, como cálcio, bário e sulfato, dissolvidos na água produzida alteram as características do meio em termos de pH, capacidade tamponante, salinidade e potencial incrustante e assim também influenciam nos processos de corrosão que, geralmente, é responsável por grande parte das falhas dos equipamentos que compõem as unidades operacionais de uma plataforma de produção de petróleo, gerando,

consequentemente, paradas não programadas, campanhas operacionais mais curtas, tempos prolongados de parada para manutenção e lucros cessantes, além de gerar riscos à saúde e ao meio-ambiente [GOMES *et. al.*, 2012].

Logo, por estar diretamente relacionada a questões ambientais como descarte e/ou reuso e, além disto, por poder causar graves problemas à indústria do petróleo, como os especificados anteriormente, faz-se necessário a caracterização destas águas para que, desta forma, se possa realizar, frequentemente, o monitoramento das mesmas.

Para determinação de cátions e ânions presentes em águas produzidas da indústria do petróleo, a Cromatografia Iônica (IC) é uma técnica amplamente utilizada por oferecer uma série de vantagens, incluindo sensibilidade, seletividade, possibilidade de determinação multielementar, estabilidade e confiabilidade. Somado a esta versatilidade, a IC apresenta uma metodologia relativamente simples para a preparação das amostras, mesmo sendo estas complexas, e é uma técnica rápida na obtenção dos resultados, o que a torna perfeitamente aplicável à indústria do petróleo.

As técnicas mais utilizadas para quantificação de cátions são as espectrométricas, como a Espectrometria de Absorção Atômica e também a Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES). São técnicas bastante difundidas sendo as mais requisitadas quando se fala na determinação de cátions. A técnica de IC, quando se trata da quantificação dos elementos maiores e em solução (cátions e ânions) apresenta muitas vantagens sobre as demais técnicas como a capacidade da quantificação simultânea de cátions e ânions em uma única amostra, rápido preparo (filtrar, diluir e injetar), não necessitando de técnicas



elaboradas e dispendiosas para o preparo de amostra.

Desta forma, este trabalho tem por finalidade garantir as vantagens da utilização da Cromatografia Iônica no monitoramento de águas produzidas da indústria do petróleo, realizados a partir dos teores, determinados por IC e ICP-OES, dos íons majoritários presentes nestas águas. Para garantia da qualidade, serão efetuados os cálculos de balanço iônico.

2. METODOLOGIA

2.1. Amostragem:

Foram coletadas seis amostras de água produzida pertencentes à Bacia Potiguar - RN de diferentes pontos, sendo estes: dois lançadores de PIG (AP1 e AP3), dois receptores de PIG (AP2 e AP4), na cabeça de um poço (AP5 e AP6). Para cada um destes pontos foi coletado um volume de 500 mL de amostra para determinação de cátions, ânions e alcalinidade. Após a coleta, as amostras foram acondicionadas adequadamente e refrigeradas a 4°C, sendo então encaminhadas para a Central Analítica do NUPPRAR para preparo e posterior realização dos ensaios.

2.2. Preparo das amostras e condições de realização dos ensaios por Cromatografia Iônica (IC):

Para identificação e quantificação das espécies químicas por Cromatografia Iônica, três alíquotas de cada amostra foram submetidas à filtração utilizando filtros de *nylon* com 0,45 µm de porosidade, tipo Millex® – HN (Millipore, Bedford, MA, EUA) e diluídas com água ultrapura tipo II em sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) em tubos tipo *falcon* de 15 mL.

Para a determinação dos cátions e ânions (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺, Ba²⁺, I⁻, Cl⁻, Br⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻) por IC, foi utilizado

um Cromatógrafo de Íons da marca DIONEX, modelo ICS-2000 trabalhando em conjunto com um ICS-3000 *dual*, DIONEX, com detector de condutividade e supressão eletroquímica.

As condições empregadas no método cromatográfico durante as análises estão demonstradas na Tabela 1.

Tabela 1: Condições cromatográficas do Cromatógrafo de Íons.

	Ânions	Cátions
Coluna	AS19, 2 x 250 mm	CS12A, 4 x 250 mm
Fluxo	0,25 mL/min	1,5 mL/min
Eluente	KOH 10 mM de 0-10 min, 45 mM de 10-30 min	H ₂ SO ₄ 20 mM, 0–21 min (isocrático)
Loop	10 uL	25 uL
T da coluna	30 °C	30 °C

Os parâmetros de mérito obtidos após calibração, utilizando-se para isso padrões multielementares da DIONEX – Thermo Fisher Scientific rastreáveis ao NIST, apresentaram faixa de trabalho (linear) entre 0,1 a 10 mg/L para I⁻, Ba²⁺ e Sr²⁺; 0,5 a 20 mg/L para Br⁻, NO₃²⁻, SO₄²⁻, K⁺ e Mg²⁺; 1 a 500 mg/L para Cl⁻ e 2 a 324 mg/L para Na⁺. Todos os coeficientes de determinação (r²) foram > 0,9990.

As análises por IC foram realizadas conforme procedimentos de ensaios (PE's) internos da Central Analítica do NUPPRAR com base nas normas oficiais D 6919-03 – *Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography* (ASTM, 2003) para determinação de cátions e 9056A – *Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography* (USEPA, 2000) para determinação de ânions.



2.3. Preparo das amostras e condições de realização dos ensaios por Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICP-OES):

Para o preparo das amostras, foi realizada conforme procedimentos de ensaios (PE's) internos da Central Analítica do NUPPRAR com base na norma oficial 3010A - *Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy* (U.S. EPA, 1992) de digestão ácida auxiliada por forno de micro-ondas com sistema fechado, modelo MARS Xpress (CEM Corporation, USA), de potência ajustável entre 0 e 1600 watts a uma frequência de 2455 MHz. A potência utilizada foi de 1600 W, a uma temperatura limite de 170°C durante 10 minutos.

Para digestão, foi utilizado 45 mL da amostra juntamente com 5 mL de HNO₃ 65% (m/v) destilado em sistema *sub-boiling*, Distillacid, Berghof (Eningen, Alemanha), operando com lâmpada de infravermelho.

As amostras digeridas foram então transferidas por meio de filtração com auxílio de seringas e filtros de nylon com 0,45 µm de porosidade, tipo Millex® – HN (Millipore, Bedford, MA, EUA) para tubos falcon de 50 mL.

Para a determinação dos cátions (Na⁺, K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ e Ba²⁺) por ICP-OES, realizada conforme procedimentos de ensaios (PE's) internos da Central Analítica do NUPPRAR com base na norma oficial 6010C - *Trace elements in solution by ICP-AES* (U.S. EPA, 2000) foi utilizado um espectrômetro da marca Thermo Fisher Scientific, modelo iCAP 6300 Duo, com vista axial e radial, detector simultâneo CID (Charge Injection Device). Argônio comercial com pureza de 99,996% foi utilizado para purgar a óptica, geração do plasma, sendo também utilizado como gás de nebulização e

auxiliar. No sistema de introdução de amostra, foi utilizado um nebulizador Burgener Miramist e câmara de nebulização do tipo ciclônica. Nesse sistema, a amostra foi bombeada para o plasma com uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e seu fluxo era controlado pelo programa iTeva – Thermo Scientific. Utilizou-se tocha de quartzo do tipo desmontável. As condições operacionais estão descritas na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2: Parâmetros instrumentais do ICP-OES

Potência da fonte de RF	1150 W
Vazão do gás nebulizador	0,8 L/min
Vazão do gás auxiliar	0,5 L/min
Tempo de estabilização	30 s

Os comprimentos de onda utilizados nas determinações foram: Li (670,7 nm), Ba (455,4 nm), Ca (396,8 nm), K (766,4 nm), Mg (279,0 nm), Na (589,5 nm) e Sr (407,7 nm).

Os parâmetros de mérito obtidos após calibração, utilizando-se para isso padrões monoelementares da SpecSol (São Paulo, Brasil) e AccuStandard (New Haven, USA), apresentaram faixa de trabalho (linear) entre 1 a 50 mg/L para Ca²⁺ e K⁺; 0,1 a 10 mg/L para Ba²⁺ e Sr²⁺; 0,5 a 25 para Mg²⁺ e 2 a 324 mg/L para Na⁺. Todos os coeficientes de determinação (r²) foram >0,9993.

2.4. Cálculo do balanço iônico

Uma forma de controle de qualidade destas análises é através da realização do balanço iônico e da determinação de seu erro. Em uma amostra de água, as somas das concentrações de ânions e de cátions, expressas em meq/L (miliequivalente por litro), devem ser



iguais. O desvio percentual desta igualdade é determinado pelo coeficiente de erro da análise.

O erro do balanço iônico é calculado conforme apresentado na equação a seguir, onde o “r” representa a concentração em meq/L:

$$\text{Erro \%} = \frac{(r \sum \text{cátions} - r \sum \text{ânions})}{(r \sum \text{cátions} + r \sum \text{ânions})} \times 100 \quad [1]$$

Onde: $r_{\text{cátions}}$ = Somatório dos cátions em meq/L.

$r_{\text{ânions}}$ = Somatório dos ânions em meq/L.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras de água produzida foram analisadas após os procedimentos de preparo, conforme descrito no item

anterior. Todos os ânions foram quantificados pela técnica de IC e os cátions, comparativamente, pelas técnicas de IC e ICP-OES. A alcalinidade (HCO_3^- e CO_3^{2-}) e o sulfeto (S^{2-}) foram determinados por titulação potenciométrica, para assim completarem o balanço iônico (BI). Os resultados das quantificações estão apresentados na Tabela 3.

Os erros do balanço entre cátions e ânions é um excelente estimador de qualidade quanto à análise de soluções iônicas. O critério para aceitação, segundo norma 1030 E – *Checking Correctness of Analyses* (APHA AWWA WEF, 2005) são de até 5%, em se tratando de águas subterrâneas e superficiais. Porém, para águas produzidas, consideradas complexas por

Tabela 3: Resultados obtidos pelas técnicas de IC e ICP-OES e o cálculo do balanço iônico

	AP1		AP2		AP3		AP4		AP5		AP6	
	IC	IC e ICP	IC	IC e ICP	IC	IC e ICP	IC	IC e ICP	IC	IC e ICP	IC	IC e ICP
Ba⁺²	0,11	0,09	0,80	1,032	2,50	2,01	2,39	1,14	0,70	2,31	0	2,31
Ca⁺²	24,67	21,15	318,85	372,5	37,54	33,03	48,23	48,12	127,97	145,05	440,14	537,42
Sr⁺²	<0,1	0,52	3,33	12,06	1,00	0,70	1,10	0,78	0,20	0,71	<0,1	<0,1
Mg⁺²	10,88	9,02	108,50	101,10	8,73	7,76	14,01	14,04	15,29	11,76	185,32	205,07
K⁺	24,50	18,40	87,52	69,33	17,10	15,71	16,90	11,64	117,83	176,90	53,94	69,07
Na⁺	128,57	133,00	2270,12	1945,00	312,48	280,07	436,86	435,75	14189,44	14341,00	1085,0	1234,7
Cl⁻	156,97		4210,73		305,25		494,47		21969,80		2695,0	
Br⁻	1,07		34,86		2,95		5,57		200,34		8,77	
I⁻	5,95		0,00		7,68		15,87		<0,1		<0,1	
NO₃⁻	0,41		1,930		2,01		1,73		2,88		23,70	
SO₄⁻²	20,00		212,75		45,65		41,25		12,98		247,32	
S⁻²	3,14		2,96		1,66		3,87		<0,2		<0,2	
HCO₃⁻	234,61		475,08		422,29		480,94		445,75		234,60	
CO₃⁻²	<1,0		<1,0		<1,0		11,54		23,07		<1,0	
cátions	8,34	8,06	126,04	114,03	16,65	15,05	23,02	22,83	627,59	636,30	85,81	99,25
ânions	8,83	8,83	131,39	131,39	16,65	16,65	23,40	23,40	629,77	629,12	85,40	85,40
BI	0,95	0,91	0,96	0,87	1	0,90	0,98	0,98	1	1,01	1,00	1,16
Erro(%)	2,83	4,53	2,08	7,08	0,01	5,06	0,82	1,22	0,17	0,57	0,24	7,50



se tratarem muitas vezes de misturas da água da formação e águas de injeção, aceita-se convenientemente até 10%.

Para todas as amostras analisadas por cromatografia de íons, nenhuma apresentou erro superior a 5%, o que confirma que esta é uma técnica confiável que pode ser utilizada rotineiramente, no monitoramento das águas produzidas da indústria do petróleo, onde é necessária a rapidez de resultados sem a perda da confiabilidade.

A vantagem de não necessitar de técnicas de preparo dispendiosas, como digestão por micro-ondas consiste em outra vantagem. Outro ponto forte é a análise da amostra com uma única injeção em colunas separadas o que minimiza o erro de diluição, tendo em vista que a mesma alíquota diluída é injetada e analisada.

Sendo assim comprovam-se as vantagens da técnica de cromatografia iônica como sendo bastante confiável para a determinação de cátions e ânions neste tipo de matriz.

4. CONCLUSÕES

Os resultados obtidos demonstraram que a técnica de Cromatografia de Íons (IC) apesar de sensível, pode ser adaptada para a determinação de amostras de águas produzidas da indústria do petróleo, que são matrizes consideradas complexas, pela sua constituição química, por conter altas concentrações de sólidos dissolvidos, presença de óleo e outros aditivos acrescentados nos processos de combate e controle da corrosão, incrustação etc.

Os erros de balanço iônico calculados para todas as amostras estudadas obedeceram ao critério para aceitação, segundo norma 1030 E – *Checking Correctness of Analyses* (APHA AWWA WEF, 2005).

Os cálculos de balanço iônico e a boa correlação entre os somatórios de cátions e ânions demonstraram o que foi

dito, o que mostra que o método é robusto e confiável, podendo ser utilizado no monitoramento contínuo dos íons majoritários das águas produzidas, auxiliando, assim, nas tomadas de decisões.

5. AGRADECIMENTOS

Agradecemos à Central Analítica do NUPRAR pela disponibilização da infraestrutura utilizada para realização deste trabalho e à FUNPEC pelas bolsas de estudo concedidas.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDRADE, A. G.; SOLETTI J, I.; CARVALHO, S.H.V. **Tratamento de resíduos oleosos da indústria de petróleo.** Disponível em: <<http://www.cobeqic2009.feq.ufu.br/uploads/media/81020692.pdf>>. Acesso em: 03 de março de 2015.

APHA - American Public Health Association. **Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater - SMWW.** 21st. Edition: Washington: American Public Health Association, 2005.

ASTM, **Standard Test Method for Determination of Dissolved Alkali and Alkaline Earth Cations and Ammonium in Water and Wastewater by Ion Chromatography,** Method D 6919-03, 2003.

BABADAGLI, T. **Development of mature oil fields - A review.** Journal of Petroleum Science and Engineering, v. 57, p. 221-246, 2007.

GOMES, J. A. C. P. *et. al.* **Inibidores de corrosão para meios de elevada salinidade.** In: Painel PEMM 2012. Rio de Janeiro, RJ. Outubro, 2012.

MONDAL, S.; WICKRAMASINGHE, R.; **Produced water treatment by**



nanofiltration and reverse osmosis membranes. Journal of Membrane Science, v. 322, p. 162-170, 2008.

SILVA, C. R. R. ***Água Produzida na Extração de Petróleo.*** 2000. Monografia. Departamento de Hidráulica e Saneamento, Universidade Federal da Bahia, Salvador/BA.

USEPA, ***Acid digestion of aqueous samples and extracts for total metals for analysis by FLAA or ICP spectroscopy,*** Method 3010 A, 1992.

USEPA, ***Determination of Inorganic Anions by Ion Chromatography,*** Method 9056 A, 2000.

USEPA, ***Trace elements in solution by ICP-AES,*** Method 6010 C.