

PUCRS

ESCOLA POLITÉCNICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS  
MESTRADO EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

LETÍCIA ISABELA MOSER

**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ALCALINIDADE POR  
CROMATOGRÁFIA IÔNICA EM AMOSTRAS DE MATRIZ HIPERSALINA  
CARACTERÍSTICAS DO PRÉ-SAL**

Porto Alegre  
2021

PÓS-GRADUAÇÃO - *STRICTO SENSU*



Pontifícia Universidade Católica  
do Rio Grande do Sul

## Ficha Catalográfica

M899d Moser, Letícia Isabela

Desenvolvimento de metodologia para determinação de alcalinidade por cromatografia iônica em amostras de matriz hipersalina características do Pré-Sal / Letícia Isabela Moser. – 2021.

106.

Dissertação (Mestrado) – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PUCRS.

Orientador: Prof. Dr. Marçal José Rodrigues Pires.

Co-orientador: Prof. Dr. Rodrigo Sebastian Iglesias.

1. Alcalinidade. 2. Cromatografia iônica. 3. Pré-Sal. I. Pires, Marçal José Rodrigues. II. Iglesias, Rodrigo Sebastian. III. Título.

Elaborada pelo Sistema de Geração Automática de Ficha Catalográfica da PUCRS  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Bibliotecária responsável: Clarissa Jesinska Selbach CRB-10/2051



**DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO  
DE ALCALINIDADE POR CROMATOGRAFIA IÔNICA EM  
AMOSTRAS DE MATRIZ HIPERSALINA CARACTERÍSTICAS DO  
PRÉ-SAL**

**LETÍCIA ISABELA MOSER**  
BACHARELA EM QUÍMICA

**DISSERTAÇÃO PARA A OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM  
ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS**

**Porto Alegre**  
**Março, 2021**



# DESENVOLVIMENTO DE METODOLOGIA PARA DETERMINAÇÃO DE ALCALINIDADE POR CROMATOGRRAFIA IÔNICA EM AMOSTRAS DE MATRIZ HIPERSALINA CARACTERÍSTICAS DO PRÉ-SAL

**LETÍCIA ISABELA MOSER**

BACHARELA EM QUÍMICA

ORIENTADOR: PROF. DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES

CO-ORIENTADOR: Prof. Dr. Rodrigo Sebastian Iglesias

Dissertação de Mestrado realizada no Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais (PGETEMA) da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia e Tecnologia de Materiais.

*Trabalho vinculado ao Projeto PREVISAL*

**Porto Alegre  
Março, 2021**



**Desenvolvimento de metodologia para determinação de alcalinidade por cromatografia iônica em amostras de matriz hipersalina características do Pré-Sal**

**CANDIDATA: LETÍCIA ISABELA MOSER**

Esta Dissertação de Mestrado foi julgada para obtenção do título de MESTRE EM ENGENHARIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS e aprovada em sua forma final pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais da Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul.

**DR. MARÇAL JOSÉ RODRIGUES PIRES - ORIENTADOR**

**DR. RODRIGO SEBASTIAN IGLESIAS - COORIENTADOR**

**BANCA EXAMINADORA**

**DR. FÁBIO FERREIRA GONÇALVES - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA TECNOLÓGICA E AMBIENTAL - PPGQTA - FURG**

**DRA. HELDIANE SOUZA DOS SANTOS - LAB. QUÍMICA ANALÍTICA AMBIENTAL DA ESCOLA POLITÉCNICA - PROJETO AMAPO/PETROBRAS**

**DRA. ROSANE ANGÉLICA LIGABUE - DO PGETEMA - PUCRS**

*O começo de todas as ciências é o espanto  
de as coisas serem o que são.  
(Aristóteles)*

## **DEDICATÓRIA**

A todos aqueles que me apoiaram e sempre estiveram ao meu lado durante esta trajetória.

## AGRADECIMENTOS

Certamente o caminho transcorrido até aqui representou um grande desafio, proporcionando além de novos conhecimentos adquiridos, muita transformação tanto pessoal quanto profissional. Para todas as pessoas que fizeram e ainda fazem parte desta caminhada, minha gratidão.

Aos Professores Dr. Marçal Pires e Dr. Rodrigo Iglesias, pelo aceite da orientação e coorientação e por sempre se mostrarem disponíveis, fazendo contribuições significativas para a construção deste trabalho.

Ao Dr. Tiago de Abreu Siqueira, que desde o início incentivou este projeto e sempre se mostrou presente para contribuir e orientar no que for preciso.

A Dra. Heldiane dos Santos, pelo auxílio prestado e pelas dúvidas esclarecidas nos momentos de dificuldade.

Aos colegas que também iniciaram os seus mestrados no mesmo período, Nalini Pereira e Victor Cescani que agora além de colegas de trabalho, também são colegas na pós-graduação. Com certeza a companhia de vocês deixou tudo mais leve, seja para dividir as angústias que em determinados momentos nos atingiram, assim como os bons momentos.

A M.a. Letícia Marconatto, Dra. Francine Melise e M.a. Pâmela Engelmann, que por já terem traçado esse caminho e conhecerem os seus obstáculos, foram a palavra amiga necessária nos momentos difíceis. Também pela contribuição com os seus conhecimentos nos momentos de dúvidas.

Aos colegas de IPR, Marcelo, Lennon, Darlan, Victor Hugo e Eduardo, a convivência diária com vocês e as risadas deixaram tudo mais fácil.

Ao meu noivo, Andrey Lehnen, que sempre esteve ao meu lado e sempre acreditou na minha capacidade, mesmo quando eu deixava de acreditar. Por me aceitar nos dias mais difíceis e ser meu porto seguro.

A minha família, que sempre incentivou os estudos e proporcionou condições para que eles sempre fossem a prioridade, mesmo nos momentos de dificuldade.

Ao Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais, por disponibilizar a sua estrutura para a execução do projeto.

Com certeza sem esse apoio eu nunca chegaria até aqui.

A todos vocês, meu muito obrigada!

## SUMÁRIO

<b>DEDICATÓRIA</b> .....	<b>7</b>
<b>AGRADECIMENTOS</b> .....	<b>8</b>
<b>SUMÁRIO</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>12</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>14</b>
<b>LISTA DE QUADROS</b> .....	<b>16</b>
<b>LISTA DE SÍMBOLOS</b> .....	<b>17</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>18</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>19</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>20</b>
2.1. Objetivos Específicos .....	<b>20</b>
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>21</b>
3.1. Reservatórios geológicos.....	<b>21</b>
3.1.1. Armazenamento de CO <sub>2</sub> em reservatórios carbonáticos.....	26
3.2. Alcalinidade.....	<b>28</b>
3.2.1. Determinação de alcalinidade por titulação potenciométrica.....	30
3.2.2. Determinação de alcalinidade por Espectrofotometria do UV/Vis.....	32
3.3. Cromatografia Iônica .....	<b>34</b>
3.3.1. Supressoras na cromatografia iônica .....	36
3.3.2. Detectores na Cromatografia Iônica .....	38
3.3.3. Aplicações na indústria do petróleo .....	40
3.3.4. Cromatografia de troca iônica .....	42
3.3.4.1. Potencialidades na determinação de alcalinidade.....	43
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>49</b>
4.1. Limpeza e descontaminação dos materiais .....	<b>49</b>
4.2. Preparação da amostra sintética.....	<b>50</b>
4.3. Determinação de alcalinidade por titulação potenciométrica .....	<b>51</b>
4.3.1. Preparo das soluções .....	52
4.3.1.1. Solução de vermelho de metila 0,1%.....	52

4.3.1.2. Preparo de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,02 N .....	52
4.3.1.3. Padronização da solução de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,02 N.....	52
<b>4.3.2. Procedimento para determinação de alcalinidade.....</b>	<b>53</b>
<b>4.4. Determinação de alcalinidade por Espectrofotometria UV/Vis .....</b>	<b>54</b>
4.4.1. Preparo da solução de NaCl 0,7 M.....	55
4.4.2. Preparo da solução indicadora de azul de bromofenol.....	55
4.4.3. Preparo das amostras e padrões.....	55
4.4.4. Procedimento experimental .....	56
<b>4.5. Determinação de carbonato por cromatografia iônica.....</b>	<b>56</b>
4.5.1. Construção da curva de calibração .....	56
4.5.2. Análise de solução contendo o íon HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> por cromatografia iônica ..	57
4.5.3. Sistema de troca iônica .....	58
4.5.4. Preparo da amostra para análise .....	58
<b>4.6. Avaliação do cartucho <i>Dionex OnGuard II Ag</i>.....</b>	<b>59</b>
4.6.1. Preparo do cartucho para utilização.....	59
4.6.2. Avaliação da interação do cartucho com o íon HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....	59
4.6.3. Avaliação da remoção de cloreto .....	60
4.6.4. Branco do cartucho .....	60
4.6.5. Análise da resina do cartucho pré- e pós-tratamento da amostra .....	61
4.6.5.1. Análise por difração de raio-x.....	61
4.6.5.2. Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier .....	61
<b>4.6.6. Avaliação de efeito de diluição e das etapas de preparo da amostra</b>	<b>62</b>
<b>5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>63</b>
<b>5.1. Avaliação da interação do cartucho <i>Dionex OnGuard II Ag</i> com o íon HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> .....</b>	<b>63</b>
<b>5.2. Análise da amostra sintética de água de formação .....</b>	<b>64</b>
5.2.1. Titulação potenciométrica .....	65
5.2.2. Espectrofotometria do UV-visível.....	65
<b>5.3. Cromatografia iônica .....</b>	<b>67</b>
5.3.1. Cromatografia de Troca Iônica .....	67
5.3.2. Avaliação da remoção do teor de Cl <sup>-</sup> utilizando o cartucho <i>Dionex OnGuard II Ag</i> .....	73
5.3.3. Avaliação dos brancos dos cartuchos <i>Dionex OnGuard II Ag</i> .....	75

<b>5.3.4. Preparo da amostra ASAF para análise de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> por cromatografia iônica</b>	<b>77</b>
<b>5.4. Análise de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> pelo sistema de cromatografia de troca iônica</b>	<b>78</b>
<b>5.4.1. Avaliação da etapa de preparo da amostra</b>	<b>81</b>
5.4.1.1. Avaliação do pH da amostra ASAF pré- e pós filtração	81
5.4.1.2. Análise da amostra ASAF filtrada com membrana 0,22 µm	82
5.4.1.3. Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier	82
5.4.1.4. Análise por difratometria de raio-x	84
5.4.1.5. Análise de uma amostra sintética de bicarbonato	85
5.4.1.6. Avaliação da contaminação por CO <sub>2</sub> atmosférico	89
<b>5.5. Comparação dos resultados obtidos entre as técnicas</b>	<b>89</b>
<b>5.5.1. Comparativo entre titulação potenciométrica e espectrofotometria do UV-visível</b>	<b>89</b>
<b>5.5.2. Comparativo entre titulação potenciométrica e cromatografia iônica</b>	<b>91</b>
<b>5.6. Considerações finais</b>	<b>93</b>
<b>6. CONCLUSÕES</b>	<b>96</b>
<b>7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS</b>	<b>97</b>
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>98</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1. Opções existentes para armazenamento geológico de CO <sub>2</sub> .....	22
Figura 3.2. Aumento da segurança do armazenamento de CO <sub>2</sub> de acordo com o tipo de aprisionamento em função do tempo.....	24
Figura 3.3. Relação das espécies de carbonato em função do pH.....	29
Figura 3.4. Absorção do feixe incidente através da cubeta e solução aquosa.....	33
Figura 3.5. Esquema de construção de um cromatógrafo iônico equipado com gerador de eluente .....	35
Figura 3.6. Esquema de funcionamento de uma supressora utilizada para a determinação de ânions, utilizando KOH como eluente .....	37
Figura 3.7. Comparativo entre sistemas: (a) sem supressão e (b) com supressão, demonstrando um aumento do sinal dos analitos de interesse.....	37
Figura 3.8. Cromatograma da solução mista de ânions.....	44
Figura 3.9. Comportamento dos picos de carbonato com o aumento da concentração dos padrões, obtidos com a coluna IonPac AS17 4 mm .....	46
Figura 3.10. Cromatograma de duas amostras avaliadas utilizando a coluna AS-18, sendo o pico (1) F <sup>-</sup> , (2) Cl <sup>-</sup> , (3) DIC e (4) SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> .....	47
Figura 3.11. Curva de calibração representativa para DIC, obtida por cromatografia iônica .....	48
Figura 5.1. Curva de calibração obtida na análise de alcalinidade por espectrofotometria do UV-visível .....	66
Figura 5.2. Curva de calibração obtida para o íon CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> no sistema de troca iônica. 68	
Figura 5.3. Perfil dos picos obtidos na curva de calibração para o íon CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , com concentração do eluente a 20 mM.....	69
Figura 5.4. Corrida com padrão multi ânions nas condições utilizadas para detectar o íon CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , com concentração do eluente a 20 mM .....	69
Figura 5.5. Corrida com padrão multiânions, na concentração de 10 mg.L <sup>-1</sup> , com concentração do eluente a 15 mM .....	70
Figura 5.6. Cromatograma obtido para a análise de padrão 10 mg.L <sup>-1</sup> de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , com eluente na concentração de 15 mM .....	71
Figura 5.7. Cromatograma obtido para padrão multiânions 10 mg.L <sup>-1</sup> , com eluente na concentração de 5 mM .....	71

Figura 5.8. Cromatograma obtido para padrão de carbonato 10 mg.L <sup>-1</sup> , com eluente na concentração de 5 mM.....	72
Figura 5.9. Perfil obtido para a curva de calibração do íon carbonato, com eluente na concentração de 5 mM .....	73
Figura 5.10. Cromatograma obtido após a análise da fração de água ultrapura coletada após o primeiro procedimento de preparo do cartucho.....	75
Figura 5.11. Cromatograma obtido após a análise da fração de água ultrapura coletada após o segundo procedimento de preparo do cartucho.....	76
Figura 5.12. Preparo da amostra ASAF para análise de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> por cromatografia iônica. ....	78
Figura 5.13. Perfil obtido para a curva de calibração do íon CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> por cromatografia iônica, com eluente a uma concentração de 5 mM .....	78
Figura 5.14. Cromatograma obtido na análise de uma das replicatas da amostra ASAF 5x diluída .....	80
Figura 5.15. Espectros obtidos na análise de FTIR para a resina pré filtração e pós filtração .....	83
Figura 5.16. Espectro padrão de carbonato .....	84
Figura 5.17. Difratoograma obtido para a resina antes do procedimento de filtração. ....	85
Figura 5.18. Difratoograma obtido para a análise da resina pós filtração .....	85
Figura 5.19. Esquema de preparo da amostra ASB2 .....	86
Figura 5.20. Simulação da melhor condição de separação entre o íon sulfato e carbonato, utilizando uma coluna AS24 2 mm .....	95

## LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1. Concentração iônica média da amostra de água de formação.....	50
Tabela 4.2. Concentração média dos sais necessários para preparo de uma amostra de água similar a água de formação .....	51
Tabela 4.3. Relação de volumes para cálculo das diferentes espécies que contribuem para a alcalinidade .....	54
Tabela 4.4. Concentração dos padrões utilizados para a construção da curva de calibração e a quantidade que foi pipetada de cada um.....	57
Tabela 5.1. Valores obtidos na análise de titulação potenciométrica para determinação da alcalinidade da amostra ASB .....	63
Tabela 5.2. Valores obtidos na análise de titulação potenciométrica para determinação da alcalinidade da amostra ASBF .....	64
Tabela 5.3. Valores obtidos na análise de titulação potenciométrica para determinação da alcalinidade da amostra ASAF.....	65
Tabela 5.4. Medidas de absorvância e resultados obtidos para a análise de alcalinidade na amostra ASAF pela espectrofotometria do UV-visível....	66
Tabela 5.5. Resultados da análise de determinação de Cl <sup>-</sup> na amostra ASAF antes da filtração com os cartuchos <i>Dionex OnGuard II Ag</i> .....	74
Tabela 5.6. Concentração aproximada dos íons detectados em cada uma das etapas de lavagem do cartucho .....	76
Tabela 5.7. Estimativa dos valores dos íons Cl <sup>-</sup> e HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> na amostra ASAF após diluição de 5x .....	77
Tabela 5.8. Resultados obtidos para análise por titulação potenciométrica da amostra ASAF .....	79
Tabela 5.9. Resultados obtidos na análise de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> da amostra ASAF por cromatografia iônica.....	80
Tabela 5.10. Resultados da determinação de pH da amostra ASAF antes e depois do preparo da amostra para análise por cromatografia iônica .....	81
Tabela 5.11. Valores obtidos na análise de titulação potenciométrica das amostras ASAF pré filtração e ASAF pós filtração filtro de seringa de 0,22 µm .....	82
Tabela 5.12. Resultados obtidos na análise de CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> por cromatografia iônica da amostra ASB2, ASB2F e ASB2F.2.....	86

Tabela 5.13. Resultado obtido para a análise de $\text{CO}_3^{2-}$ da amostra ASB2, apenas diluída, por cromatografia iônica .....	87
Tabela 5.14. Resultados obtidos para a análise de $\text{CO}_3^{2-}$ nas amostras ASB2F e ASB2F.2, .....	87
Tabela 5.15. Resultados obtidos para a determinação do teor de alcalinidade na amostra ASAF pelas técnicas de titulação potenciométrica e por espectrofotometria no UV-visível .....	90
Tabela 5.16. Resultados obtidos para as amostras ASAF e ASB2 pelas técnicas de titulação potenciométrica e cromatografia iônica .....	91
Tabela 5.17. Resultados obtidos por cromatografia iônica para padrões de $\text{CO}_3^{2-}$ e $\text{HCO}_3^-$ .....	92

## LISTA DE QUADROS

Quadro 3.1. Exemplos de aplicações da técnica e os sistemas de detecção utilizados. .....	36
Quadro 3.2. Outros tipos de detectores utilizados na cromatografia iônica e exemplos das suas aplicações.....	39
Quadro 3.3. Configurações dos sistemas cromatográficos para a determinação de carbonato .....	43

## LISTA DE SÍMBOLOS

EOR	Recuperação avançada de petróleo	
pH	Potencial hidrogeniônico	
km	Quilômetro	
DIC	Carbono inorgânico dissolvido	
UV/Vis	Ultravioleta visível	
nm	Nanômetro	
IC-ICP-MS	Cromatografia iônica acoplada a espectrometria de massas com plasma acoplado indutivamente	
IC-API-MS	Cromatografia iônica acoplada a espectrometria de massas por ionização à pressão atmosférica	
CG-MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas	
pKa	Cologaritmo da constante de acidez	
PTFE	Politetrafluoretileno	
$\mu\text{m}$	Micrômetro	
mM	Milimolar	
$\text{mg.L}^{-1}$	Miligrama por litro	
mm	Milímetros	
DPR	Desvio padrão relativo	
M	Concentração molar	mol/L
ASTM	American Society for Testing and Materials	

## RESUMO

MOSER, Leticia Isabela. **Desenvolvimento de metodologia para determinação de alcalinidade por Cromatografia Iônica em amostras de matriz hipersalinas características do Pré-Sal.** Porto Alegre. 2020. Dissertação. Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia de Materiais, PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA DO RIO GRANDE DO SUL.

A injeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios de petróleo para o seu aprisionamento geológico ou para o processo de recuperação avançada de petróleo são alternativas usadas para reduzir os efeitos desse gás na atmosfera. A fim de prever o comportamento do CO<sub>2</sub> injetado ao longo dos anos, são realizados um conjunto de análises químicas e modelagens matemáticas. Neste cenário, o teor de alcalinidade da água de formação do reservatório tem grande importância, pois a injeção de CO<sub>2</sub> irá ocasionar uma série de reações que podem afetar os processos de dissolução e precipitação de minerais, impactando na segurança e qualidade do armazenamento. A técnica mais difundida para avaliação da alcalinidade é a titulação potenciométrica, a qual tem a desvantagem de exigir grandes volumes de amostra e fornecer resultados pouco precisos. Por isso, o desenvolvimento de uma metodologia com resultados mais confiáveis e que utilize um volume menor de amostra é necessário. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi utilizar a cromatografia iônica, como metodologia para determinar alcalinidade em amostras com composição semelhante as águas de formação encontradas nos reservatórios do Pré-Sal, comparando os resultados obtidos com a titulação potenciométrica e uma metodologia alternativa, a espectrofotometria do UV-visível. A comparação entre os resultados obtidos utilizando as três metodologias citadas demonstrou que a cromatografia iônica possui potencial para a determinação de alcalinidade. Entretanto, houve diferenças significativas entre a nova metodologia e as demais, indicando que o modo de preparo da amostra teve interferência no resultado, e que a metodologia necessita de otimizações que possibilitem uma melhor recuperação do analito de interesse.

Palavras-Chaves: Alcalinidade; Cromatografia Iônica; Pré-Sal.

## ABSTRACT

MOSER, Leticia Isabela. **Methodology development for alkalinity determination by Ion Chromatography in samples with hypersaline matrix characteristics of Brazilian Pre-Salt.** Porto Alegre. 2020. Master Thesis. Graduation Program in Materials Engineering and Technology, PONTIFICAL CATHOLIC UNIVERSITY OF RIO GRANDE DO SUL.

The CO<sub>2</sub> injection into oil reservoirs for geological storage or enhanced oil recovery process (EOR) are alternatives used to reduce the emissions of this gas to the atmosphere. To predict the behavior of the injected CO<sub>2</sub> over the years, a set of chemical analyzes and mathematical modeling are carried out. In this scenario, the alkalinity content of the reservoir formation water is of great importance, since the CO<sub>2</sub> injection will cause a series of reactions that can affect the mineral dissolution and precipitation processes, affecting the safety and quality of storage. The most widespread technique for alkalinity analysis is potentiometric titration, which has the disadvantage of requiring large sample volumes and providing inaccurate results. Therefore, the development of a methodology with more reliable results and that uses a smaller sample volume is necessary. This way, the objective of this work was to use ion chromatography, as a methodology to determine alkalinity in samples with similar composition to the formation waters found in the Brazilian Pre-Salt reservoirs, comparing the results obtained with potentiometric titration and an alternative methodology, UV-visible spectrophotometry. The comparison between the results obtained using the three methodologies demonstrated that ion chromatography show potential to alkalinity determination. However, there were significant differences between the new methodology and the others, indicating that the sample preparation mode had interference in the result, and that the methodology needs optimizations that allow a better recovery of the analyte of interest.

Keywords: Alkalinity; Ion Chromatography; Pre-Salt.

## 1. INTRODUÇÃO

A alcalinidade pode ser definida como a capacidade de neutralização de ácidos, principalmente por espécies derivadas de carbonatos e bicarbonatos, sendo uma análise rotineira na avaliação da qualidade de águas (BOYD; TUCKER; SOMRIDHIVEJ, 2016; REDA, 2016). Para determinados segmentos da indústria esse tipo de dado pode ter uma alta significância, ainda mais se levada em consideração a aplicação que o mesmo pode ter. No caso da indústria do petróleo, os resultados de alcalinidade da água são de extrema importância para que seja feita a avaliação da evolução da qualidade de reservatórios para reinjeção de CO<sub>2</sub> para fins de recuperação avançada de petróleo (EOR) e/ou aprisionamento geológico de carbono (CARROLL; HAO; AINES, 2009; HAO; AL-TABBAA, 2014; ZHANG et al., 2019).

O armazenamento geológico de CO<sub>2</sub> consiste na injeção do CO<sub>2</sub>, previamente capturado, em formações geológicas que podem ser reservatórios depletados de óleo e gás, aquíferos salinos, camadas profundas de carvão, entre outros. Este processo visa a redução das emissões dos gases causadores do efeito estufa na atmosfera (BICKLE, 2009). De acordo com Tomić et al. (2018), o armazenamento de CO<sub>2</sub> em reservatórios depletados seria uma das opções mais adequadas, quando em comparação a outros tipos de formação geológica. Isso se dá devido ao fato dessas formações já terem sido previamente caracterizadas, além de já terem armazenado óleo e gás por um longo período o que aumentaria sua segurança para o processo de armazenamento de CO<sub>2</sub> (AJAYI; GOMES; BERA, 2019). Uma vez que o CO<sub>2</sub> é injetado se inicia uma série de reações químicas com os fluidos contidos no reservatório e a rocha que o compõe, que vão depender principalmente da composição da água de formação (água presente nos poros do reservatório), composição mineralógica da rocha, pressão e temperatura (ASSAYAG et al., 2009). Esta interação entre a salmoura, agora acidificada devido a dissolução do CO<sub>2</sub> no meio aquoso, e os minerais do reservatório podem aumentar ou diminuir a segurança do armazenamento (BICKLE et al., 2017).

No momento em que o CO<sub>2</sub> entra em contato com a fase aquosa, ocorre a formação do ácido carbônico (H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), que por ser um ácido fraco, se dissocia nas espécies iônicas H<sup>+</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, podendo, em condições específicas, se dissociar a CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (ROCHELLE; CZERNICHOWSKI-LAURIOL; MILODOWSKI, 2004). Neste processo, podem ocorrer também outras interações, como por exemplo, com íons cálcio e magnésio, que resultam na precipitação dos seus respectivos sais, se as condições de pH e alcalinidade total assim permitirem (AJAYI; GOMES; BERA, 2019; JENSEN, 2016 apud EMBERLEY et al., 2005).

Experimentalmente, para avaliar as possíveis interações CO<sub>2</sub>-fluido-rocha, são utilizadas técnicas de caracterização e experimentos laboratoriais, que podem ser por sistemas de reatores de batelada ou fluxo contínuo (SIQUEIRA; IGLESIAS; KETZER, 2017). Outra maneira de simular as interações físicas e químicas decorrentes dos processos de injeção de CO<sub>2</sub> no local do armazenamento é através da modelagem geoquímica (KAMPMAN et al., 2014; KETZER; IGLESIAS; EINLOFT, 2016). Através dela, são construídos modelos numéricos de acordo com as características iniciais do reservatório que irá receber a injeção de CO<sub>2</sub>, com o intuito de avaliar o seu comportamento ao longo dos anos, sendo então uma ferramenta complementar aos experimentos laboratoriais (SIQUEIRA; IGLESIAS; KETZER, 2017). Para alimentar esses modelos matemáticos é necessário que se obtenha dados sobre a composição mineralógica das rochas, bem como a caracterização da água de formação do local, sendo a alcalinidade um parâmetro crucial na avaliação do comportamento do sistema reacional (BEYER et al., 2012; BICKLE et al., 2017). Como a formação desses minerais no reservatório depende dos íons em solução, a determinação de valores precisos de alcalinidade pode indicar quais minerais podem precipitar ou dissolver (ILGEN; CYGAN, 2016).

Para a obtenção desses dados se lança mão de várias técnicas analíticas instrumentais, que fornecem resultados com maior precisão e confiabilidade. Entretanto, a determinação da alcalinidade continua a ser um desafio devido a interferências na análise e a dificuldade de armazenar a amostra de forma a mantê-la preservada (WANG et al., 2014). Alguns autores, como Suleimanov et al., (2018), El-said; Ramzi; Abdel-moghny (2009), Hosny et al. (2007), utilizam a norma ASTM D 3875 como metodologia para a análise de água do mar, água de formação e água de injeção. O método mais comumente utilizado para a determinação de alcalinidade é a titulação potenciométrica cuja metodologia é descrita nesta norma, que engloba

amostras de matrizes salinas como água salobra (salinidade entre 10000 e 32000 ppm), água do mar (salinidade média de 35000 ppm) e salmouras (salinidade > 35000 ppm) (KIM et al., 2016; SANDRIN et al., 2009). Uma das limitações da técnica, porém, é que um grande volume de amostra é necessário - de 50 a 100 mL, o que muitas vezes inviabiliza a caracterização de experimentos em escala de laboratório. Também deve ser levada em consideração a necessidade de replicatas para avaliar a precisão da análise das amostras, o que aumentaria ainda mais o volume de amostra a ser utilizado (AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS, 2003).

Metodologias alternativas para a determinação de alcalinidade também podem ser usadas, como por exemplo através da técnica de espectroscopia de UV/vis, na qual é possível avaliar este parâmetro em amostras de água potável. Porém, para amostras com diferentes matrizes, os resultados podem não ser comparáveis aos métodos clássicos, como a titulação potenciométrica (MESQUITA; RANGEL, 2004). Sarazin; Michard; Prevot (1999), propuseram uma metodologia para a determinação de alcalinidade em águas do mar através desta técnica. De acordo com os autores a principal vantagem da metodologia é o pequeno volume de amostra necessário, de 1 a 2 mL, e a agilidade para analisar uma grande quantidade de amostras. Entretanto, com esse método os resultados perdem precisão.

Com o intuito de buscar uma alternativa para a análise de alcalinidade, e que não apresente os mesmos problemas das técnicas citadas anteriormente, o presente estudo tem como finalidade desenvolver uma metodologia para determinação deste parâmetro através da técnica de cromatografia iônica. O desenvolvimento da metodologia pretende tornar viável a obtenção de resultados precisos pela redução das interferências causadas pela exposição da amostra ao ambiente, através de análises mais rápidas, com um sistema automatizado e um volume menor de amostra quando comparado aos outros métodos utilizados.

## **2. OBJETIVOS**

Esta dissertação tem como objetivo o desenvolvimento de uma metodologia para determinação de alcalinidade, através de uma técnica analítica instrumental como alternativa às técnicas já existentes.

### **2.1. Objetivos Específicos**

- Desenvolver uma metodologia para análise de alcalinidade, através do íon carbonato, pela técnica de cromatografia iônica, utilizando o sistema de troca iônica, para amostras de matriz hipersalina e avaliar a resposta do analito de interesse frente a esse sistema;
- Análise de amostras sintéticas contendo o íon bicarbonato pelas técnicas de cromatografia iônica, titulação potenciométrica e espectrofotometria do UV/Visível, afim de verificar o desempenho das mesmas na sua determinação;
- Avaliar a utilização de cartuchos de prata para remoção de cloreto da matriz das amostras analisadas;
- Comparar os resultados obtidos pela cromatografia iônica com as técnicas de titulação potenciométrica e espectrofotometria UV/visível.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1. Reservatórios geológicos

Cada vez mais se tem dado atenção para processos que possam amenizar os impactos dos gases de efeito estufa na atmosfera, principalmente no caso do CO<sub>2</sub>, que sozinho representa cerca de 80% do total de emissões destes gases e é um dos maiores contribuintes para as mudanças climáticas (KETZER; IGLESIAS; EINLOFT, 2016; TOMIĆ et al., 2018 apud EPA, 2018). Por estes motivos, as formações geológicas possuem um papel importante nos processos de mitigação do aquecimento global, em função das suas características que permitem a injeção e posterior aprisionamento do CO<sub>2</sub> nas suas estruturas, retirando-o da atmosfera (ASSAYAG et al., 2009 apud BACHU et al., 1994; BACHU e ADAMS, 2003; CHOW et al., 2003; IPCC, 2005).

Dentre as formações geológicas existentes, várias apresentam potencial para o armazenamento de CO<sub>2</sub> (Figura 3.1), como os aquíferos salinos, os reservatórios depletados de óleo e gás e as camadas profundas de carvão. Também é possível que o aprisionamento geológico de CO<sub>2</sub> seja associado ao processo de recuperação de óleo, chamado de Recuperação Avançada de Petróleo ou EOR (do inglês, *Enhanced Oil Recovery*) (AJAYI; GOMES; BERA, 2019; BENSON; COLE, 2008). O EOR consiste em processos capazes de extrair o óleo bruto de reservatórios, dos quais outros processos de extração não foram capazes, aumentando assim a produtividade (OFFICE OF FOSSIL ENERGY, 2020). Ele se dá de diferentes formas no reservatório, podendo ser através de recuperação térmica, injeção química (utilizando álcalis, surfactantes, álcali-surfactante-polímero (ASP), entre outros), bem como por injeção de gases, que podem ser gás natural, nitrogênio ou CO<sub>2</sub> (OFFICE OF FOSSIL ENERGY, 2020; ALVARADO; MANRIQUE, 2010). A vantagem do armazenamento de CO<sub>2</sub> em formações geológicas é que estas já armazenaram, de maneira natural, gás e óleo por milhões de anos, o que lhes confere estabilidade para o armazenamento

em escala de tempo geológico (DE LIMA et al., 2011; IPCC, 2005; KETZER; IGLESIAS; EINLOFT, 2016). Entretanto, antes do processo de injeção de CO<sub>2</sub>, há uma série de aspectos que devem ser considerados do ponto de vista técnico, de segurança, ambiental e econômico, como aspectos geológicos e físicos que englobam a termodinâmica e a hidrodinâmica (TOMIĆ et al., 2018).

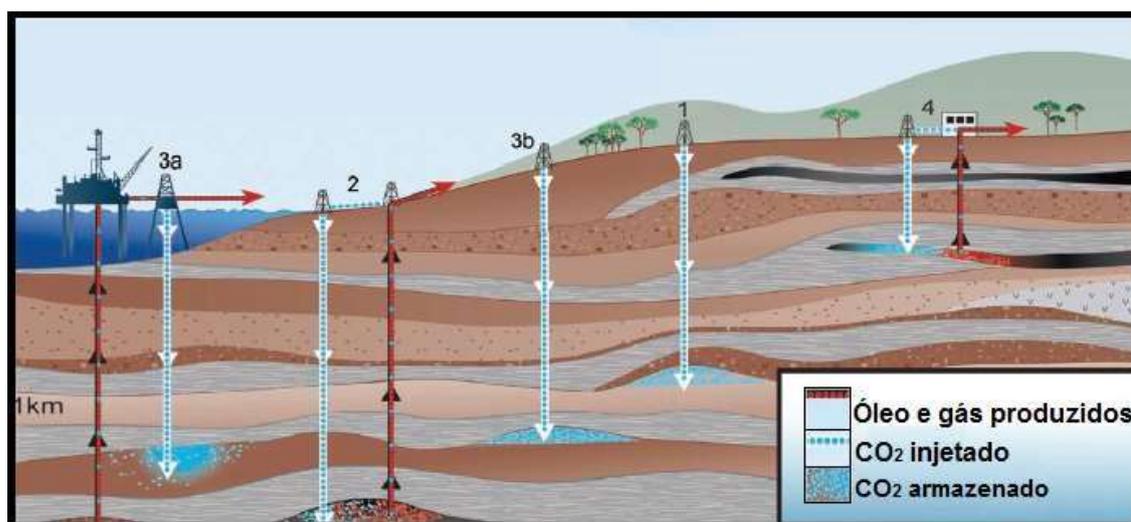


Figura 3.1. Opções existentes para armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>. (1) Reservatórios depletados de óleo e gás; (2) Recuperação avançada de petróleo (EOR); (3) Formações salinas – (a) offshore (b) onshore; (4) Camadas profundas de carvão. Imagem adaptada de Benson e Cole, (2008).

Em relação à capacidade de armazenamento, as formações devem possuir um volume poroso adequado para armazenar grandes quantidades de CO<sub>2</sub>. Alta permeabilidade também é uma característica importante, pois irá garantir que as pressões mais baixas na cabeça de poço possam ser usadas para manter as taxas de injeção desejadas, garantindo assim, a injetividade do CO<sub>2</sub> que será armazenado (AJAYI; GOMES; BERA, 2019). Além disso, o reservatório deve ser capaz de confinar esse CO<sub>2</sub> que será armazenado, de maneira que impeça que ele vaze para a superfície ou mesmo contamine lençóis freáticos que eventualmente estejam próximos a formação do reservatório (BACHU, 2008). Este confinamento do CO<sub>2</sub> ocorre devido a rocha selo, que consiste em camadas de rocha de baixa permeabilidade que ficam sobrepostas na formação geológica (INTERNACIONAL ENERGY AGENCE GREENHOUSE GAS PROGRAMME, 2011).

Outro fator importante para que o processo de armazenamento seja adequado é o estado físico do CO<sub>2</sub>. O ideal é que este esteja em estado supercrítico (SC), pois desta forma possui uma maior densidade, o que reduz a flutuação diferencial entre o CO<sub>2</sub> injetado e os fluidos *in situ*, como a água de formação contida no reservatório (AJAYI; GOMES; BERA, 2019). A água de formação é um fluido que existe naturalmente nos poros de rochas e é associada a reservatórios de óleo e gás, com características químicas definidas. Todas as águas de formação possuem sais dissolvidos em algum nível, porém a natureza e concentração desses sais é variável (RENPU, 2011; HOUSTON, 2007). Já em relação ao CO<sub>2</sub>, para que este esteja em estado supercrítico, ele deve passar por processos de compressão e aquecimento acima do ponto crítico, que irão fazer com que o mesmo possua características de gás e líquido concomitantemente, ou seja, ele possuirá a densidade de um líquido, mas terá a viscosidade de um gás (TOMIĆ et al., 2018).

Após o processo de injeção, o CO<sub>2</sub> (aq) irá interagir com a estrutura geológica na qual foi armazenado, ocasionando uma série de reações geoquímicas com a rocha reservatório (BENSON; COLE, 2008). Essas reações podem ocasionar a dissolução do CO<sub>2</sub> na água de formação e/ou a sua precipitação na forma de carbonatos, causando diferentes efeitos no armazenamento. A precipitação do CO<sub>2</sub> em minerais carbonáticos secundários, como dolomita, magnesita ou siderita, entre outros (BEYER et al., 2012), por exemplo, pode ser benéfica e favorecer a sua contenção na formação, pois podem aumentar a integridade da rocha selo (ALEMU et al., 2011). Entretanto, a dissolução de minerais provocada pela injeção facilita a formação de caminhos de migração, que poderão ocasionar o vazamento do CO<sub>2</sub> armazenado (ROCHELLE; CZERNICHOWSKI-LAURIOL; MILODOWSKI, 2004).

Considerando a menor densidade do CO<sub>2</sub> em estado supercrítico em relação à da água de formação contida no reservatório, ele terá a tendência de migrar em direção a rocha selo e após isso irá migrar lateralmente, formando uma interface gás-água (XIAO et al., 2011). Quando em contato com a água, o processo de dissolução do CO<sub>2</sub> se inicia, promovendo a redução do pH, o que contribui para a dissolução dos minerais do reservatório e eventualmente a precipitação de minerais secundários (BENSON; COLE, 2008). Essa precipitação, porém, é favorecida em ambientes de pH elevado (KELEMEN et al., 2019 apud PARK; FAN, 2004; POKROVSKY; SCHOTT, 2004). Estas reações são dependentes da capacidade de tamponamento de pH que o reservatório possui, sendo este parâmetro definido como a resistência a mudanças

no pH da água de formação e é uma característica importante para o armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>, pois determina a possibilidade de fixação de CO<sub>2</sub> na forma de carbonatos sólidos e com isso, o armazenamento permanente do CO<sub>2</sub> injetado (QUATTROCCHI et al., 2004; ROCHELLE; CZERNICHOWSKI-LAURIOL; MILODOWSKI, 2004).

As interações CO<sub>2</sub>-fluido-rocha são dependentes das propriedades físico-químicas e da mineralogia do reservatório e, irão favorecer os diferentes mecanismos de aprisionamento do CO<sub>2</sub>. Este pode se dar através do aprisionamento estrutural e estratigráfico, por aprisionamento residual, por solubilidade e mineral. Estes processos ocorrem em diferentes escalas em função do tempo conforme esquematizado na figura 3.2 (BENSON; COLE, 2008; KAMPMAN et al., 2014).

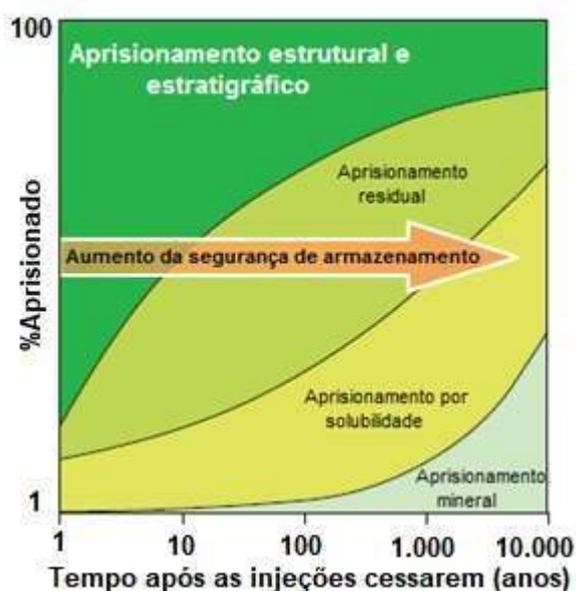
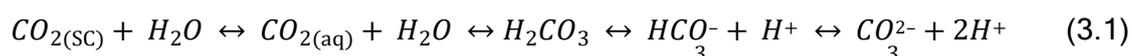


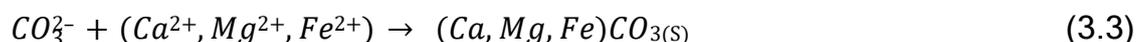
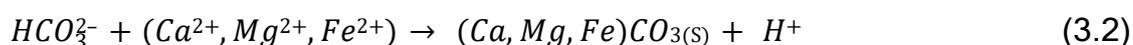
Figura 3.2. Aumento da segurança do armazenamento de CO<sub>2</sub> de acordo com o tipo de aprisionamento em função do tempo. Imagem adaptada de Kampman et al., (2014) apud Metz et al., (2005)

O aprisionamento estrutural e estratigráfico é um aprisionamento físico, que ocorre no primeiro estágio da injeção, no qual o CO<sub>2</sub> fica retido sob uma formação que cumpre a função de selo, para que o CO<sub>2</sub> não vaze para a superfície (BENSON; COLE, 2008). No processo de aprisionamento residual, o volume poroso da formação geológica é ocupado pelo CO<sub>2</sub> quando este flui através da rocha, preenchendo cerca de 10 a 35% do volume dos poros. Neste caso, o aprisionamento ocorre devido a imobilização do CO<sub>2</sub> causado por tensões interfaciais entre CO<sub>2</sub>, água e superfície do

mineral (KAMPMAN et al., 2014 apud BACCHU; BENNION, 2009). O aprisionamento por solubilidade se dá através da dissolução do CO<sub>2</sub>, injetado em estado supercrítico (SC), na água de formação, conforme a Equação 3.1. O íon CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, entretanto, irá apenas se formar em ambientes altamente alcalinos (ROCHELLE; CZERNICHOWSKI-LAURIOL; MILODOWSKI, 2004).



Já o aprisionamento mineral se inicia a partir do aprisionamento iônico, conforme Equação 3.1, que ocorre quando o CO<sub>2</sub> dissolvido se dissocia na forma de íons bicarbonato e carbonato e, se cátions divalentes estiverem presentes em solução, é aprisionado através da precipitação dos seus respectivos minerais, conforme Equações 3.2 e 3.3, que são resultantes da reação entre as interações ocorridas da salmoura rica em CO<sub>2</sub> quando em contato com as rochas do reservatório (BACHU, 2008; BICKLE, 2009; KAMPMAN et al., 2014).



Considerando todos os processos que podem ocorrer com a injeção de CO<sub>2</sub> em reservatórios geológicos, se faz necessário um monitoramento da migração do CO<sub>2</sub> injetado. A aquisição de amostras pré, durante e pós injeção são necessárias para que seja feita a avaliação do avanço da pluma de CO<sub>2</sub>, a verificação de possíveis mudanças na composição dos fluidos causada pela interação CO<sub>2</sub>-fluido-rocha, bem como alimentar modelos geoquímicos que irão avaliar a essas interações (KHARAKA et al., 2006). Para isso, pode-se monitorar o avanço do CO<sub>2</sub> através de parâmetros geofísicos, como imageamento sísmico e imageamento eletromagnético. Também pode-se fazer um monitoramento geoquímico por duas abordagens, sendo a primeira através de amostras da fase aquosa coletadas no poço de observação, com a finalidade de avaliar mudanças na composição da água contida no reservatório (além da avaliação através de traçadores naturais ou introduzidos no local), e a segunda o

monitoramento da possibilidade de vazamentos de CO<sub>2</sub> próximos a superfície (BENSON; COLE, 2008).

Já a modelagem geoquímica é uma ferramenta importante que tem como objetivo a otimização do processo de injeção de CO<sub>2</sub> e a avaliação do reservatório para tal finalidade (KELEMEN et al., 2019 apud NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES ENGINEERING MEDICINE, 2019), além de avaliar o comportamento da formação pós injeção a curto e longo prazo (LABUS et al., 2016; TAMBACH; KOENEN; VAN BERGEN, 2011). Para alimentar esses modelos, são necessárias análises preliminares que determinem a mineralogia da rocha reservatório, assim como também análises da composição da água de formação contida no reservatório. A análise de composição da água engloba a quantificação de espécies como SiO<sub>2</sub>, cátions majoritários, como Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, minoritários, como Fe<sup>2+</sup>, Al<sup>3+</sup> e ânions, como Cl<sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e pH (LABUS et al., 2016), e tem a finalidade de avaliar a interação CO<sub>2</sub>-rocha-fluído (BENSON; COLE, 2008). Mudanças no pH da água de formação e aumento dos teores de alcalinidade medidos são indicativos do avanço da pluma de CO<sub>2</sub> na formação geológica, assim como a presença de certos elementos ou o aumento das suas concentrações podem ser indicativos de processos de dissolução de minerais (KHARAKA et al., 2006).

### **3.1.1. Armazenamento de CO<sub>2</sub> em reservatórios carbonáticos**

Os reservatórios carbonáticos vêm despertando a atenção para processos de armazenamento de CO<sub>2</sub> e EOR, em um cenário onde anteriormente se focava principalmente em reservatórios siliciclásticos. Características específicas que estes reservatórios possuem torna-os mais atrativos para esta finalidade, além da sua abundância a nível mundial (estima-se que 60% das reservas de óleo possuem este tipo de mineralogia) (SIQUEIRA; IGLESIAS; KETZER, 2017).

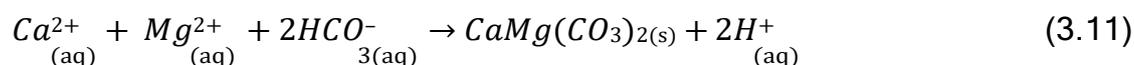
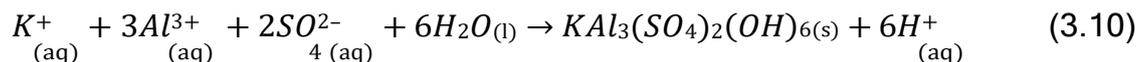
Uma das características das formações carbonáticas é a alta reatividade dos minerais carbonáticos da sua composição em resposta as interações que ocorrem após a injeção de CO<sub>2</sub> (KOVACS; POULUSSEN; DE DIOS, 2015). Contudo, estes reservatórios geralmente apresentam formações muito heterogêneas, o que acaba resultando em dificuldades na sua caracterização (RAZA et al., 2017 apud KAMPMAN et al, 2014; KOVACS; POULUSSEN; DE DIOS, 2015).

Estes reservatórios são, de uma forma geral, constituídos principalmente por calcita ( $\text{CaCO}_3$ ) e dolomita [ $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ ], que por sua vez são espécies muito reativas quando em contato com o ácido carbônico. Ao ocorrer o contato do  $\text{CO}_2$  injetado com a água de formação do reservatório (Equação 3.1), o pH da solução diminui devido a formação do ácido carbônico, o que provoca a dissolução de minerais carbonáticos, conforme as Equações 3.4 e 3.5, que representam a dissolução da calcita e da dolomita, respectivamente. Como resultado destas interações, ocorre um aumento dos teores de alcalinidade devido a dissociação do ácido carbônico a bicarbonato (ADEL; SHEDID, 2013).



Como consequência do pH baixo, as espécies carbonáticas dissolvidas neutralizam a acidez da água de formação, o que faz com que ainda mais  $\text{CO}_2$  possa ser dissolvido. Porém, esse processo é limitado devido ao aumento da concentração de íons bicarbonato e cálcio na água de formação (KOVACS; POULUSSEN; DE DIOS, 2015). Juntamente com este processo e dependendo da mineralogia do reservatório, alguns cátions podem ser gerados pela dissolução mineral. Se as condições do meio forem favoráveis pode ocorrer a precipitação de algumas espécies, conforme exemplos nas Equações 3.6-11, que representam, respectivamente, as reações de precipitação dos minerais calcita, siderita, magnesita, anidrita, alunita e dolomita (RAZA et al., 2017).





Dentro da classificação de reservatórios carbonáticos se enquadram os reservatórios do Pré-Sal que são formados majoritariamente por este tipo de rocha. Possuem depósitos de arenitos e estão localizados *offshore*, na costa sudeste do Brasil, em águas ultra profundas que englobam as bacias de Santos e Campos. Estes reservatórios estão localizados a aproximadamente 7 km de profundidade, sendo cobertos por uma extensa camada de sal, de cerca de 2 km, 3 km de reservatórios clásticos e 2 km de coluna de água (KETZER et al., 2016). Estas formações possuem grandes quantidades de CO<sub>2</sub> armazenado, portanto estima-se que o Brasil terá um grande investimento na parte de captura e armazenamento de carbono proveniente da indústria do petróleo, principalmente pela produção nos reservatórios do Pré-Sal (IGLESIAS et al., 2014). Desta forma, o entendimento das interações químicas que ocorrem na fase aquosa, entre as rochas carbonáticas do Pré-Sal e o CO<sub>2</sub> injetado são extremamente importantes para a avaliação da viabilidade de projetos de exploração (RIBEIRO, 2017).

### 3.2. Alcalinidade

A alcalinidade da água é definida pela sua capacidade de neutralização de ácidos e de maneira geral, essa característica se deve principalmente as espécies derivadas de carbonatos e bicarbonatos (REDA, 2016). Essas espécies, juntamente com outras derivadas de hidróxidos, tem a capacidade de reduzir a acidez da água, aumentando o pH através da remoção de íons H<sup>+</sup> (ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2006). Elas são transmitidas para a água quando esta passa à forma líquida durante o ciclo hidrológico, fazendo com que seja possível o estudo de alguns tipos de interações, como a interação água-rocha ou qualquer outro material que esta água possa ter tido contato durante o ciclo (HEM, 1985).

Desta maneira, o teor de alcalinidade total é um fator de grande importância para os sistemas aquosos, sendo um parâmetro hidrogeoquímico essencial para a compreensão dos mecanismos de precipitação de carbonatos, que podem ocorrer por

meios biológicos ou não, além das suas variações através da história geológica (REIMER; ARP, 2011). Ela também é um fator importante para compreender os sistemas carbonáticos na água do mar. Em relação a água doce, a água do mar apresenta valores de alcalinidade e carbono inorgânico dissolvidos (DIC) muito superiores (WOLF-GLADROW et al., 2007). O conhecimento de que águas do mar apresentam alta alcalinidade já é antigo. O primeiro relato sobre este fato data do ano de 1725, na qual Luigi Ferdinando Conte Marsigli observou que um indicador colorimétrico chamado de “*eau de fleurs de mauve*” mudou da cor violeta em pH ácido para um tom verde amarelado quando entrou em contato com a água do mar (DICKSON, 1992 apud MARSIGLI, 1725).

A quantificação das espécies do sistema carbonático, como  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  permitem determinar o teor de alcalinidade total (WOLF-GLADROW et al., 2007). Ela pode ser definida como a concentração de bases tituláveis em água, sendo que a base irá reagir para neutralizar o íon hidrogênio ( $\text{H}^+$ ) (BOYD; TUCKER; SOMRIDHIVEJ, 2016). A alcalinidade total pode ser descrita conforme a Equação 3.12, na qual as espécies entre colchetes representam a concentração molar destas.

$$\text{Alcalinidade total} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (3.12)$$

Através da análise do pH se obtém os valores de  $\text{H}^+$  e  $\text{OH}^-$  em solução, espécies essas que irão contribuir para os valores de alcalinidade, conforme Figura 3.3 (HEM, 1985).

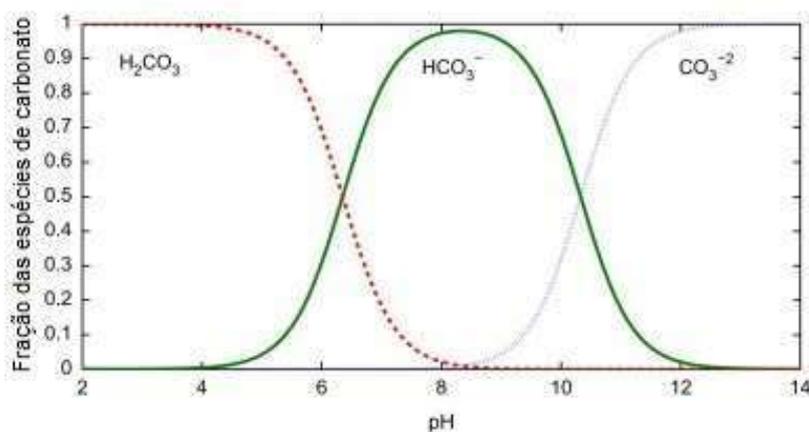


Figura 3.3. Relação das espécies de carbonato em função do pH. Imagem adaptada de Vandehey et al., (2014).

Esta determinação pode dar uma ideia da espécie de carbonato que contribui mais para o teor de alcalinidade das águas. Em pHs altos, o ácido carbônico é desprotonado e o equilíbrio tende a formação dos íons carbonato (pH > 10,5) e bicarbonato (pH ~ 6,5 - 10,5) (VANDEHEY; O'NEIL, 2014).

Outra definição para alcalinidade é baseada no conceito de ácidos e bases de Brønsted-Lowry, no qual a mesma apresenta um excesso de receptores de prótons (bases) em relação aos doadores de prótons (ácidos) (REIMER; ARP, 2011). Sabe-se que outras espécies presentes nos sistemas aquosos também podem influenciar nos teores de alcalinidade, pois podem se comportar como receptores ou doadores de prótons (WOLF-GLADROW et al., 2007). Dickson (1981), incluiu outras espécies na equação da alcalinidade (Equação 3.13), como fluoreto, sulfato, borato, silicato, amônia e sulfeto de hidrogênio (MIDDELBURG; SOETAERT; HAGENS, 2019).

$$\begin{aligned} \text{Alcalinidade total} = & [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-] + [B(OH)_4^-] + [HPO_4^{2-}] + \\ & 2[PO_4^{3-}] + [H_3SiO_4^-] + [NH_3] + [HS^-] + 2[S^{2-}] - [H^+] - [HF] - [HSO_4^-] - \\ & [H_3PO_4] \end{aligned} \quad (3.13)$$

Ainda assim, outras espécies podem ser incluídas como contribuintes para o teor de alcalinidade, como os ácidos fortes H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e HNO<sub>3</sub> ou as espécies HNO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (MIDDELBURG; SOETAERT; HAGENS, 2019).

### 3.2.1. Determinação de alcalinidade por titulação potenciométrica

Com o passar dos anos, as técnicas disponíveis para a determinação do teor de alcalinidade foram sendo aprimoradas, ao passo que a precisão da sua determinação foi melhorada com o desenvolvimento e utilização da técnica de titulação potenciométrica, que nos dias de hoje é uma das mais utilizadas para essa finalidade (KORTAZAR et al., 2019).

O método mais comumente utilizado se baseia em um procedimento de titulação no qual um certo volume de titulante é adicionado na amostra e a mudança de pH dela é monitorada com um eletrodo de vidro. Desta forma, os dados coletados para calcular o teor de alcalinidade total são os volumes de titulante consumidos (KORTAZAR et al., 2019). A adição do titulante, que é composto de uma solução ácida padronizada, reduz o pH da amostra e converte a espécie carbonato em bicarbonato,

sendo este o primeiro ponto de equivalência da titulação. O segundo ponto de equivalência se dá, conforme ocorre a adição de ácido, quando o bicarbonato se transforma em ácido carbônico. Desta forma, é possível não determinar apenas a alcalinidade total, mas também a alcalinidade a carbonato e bicarbonato (ANES et al., 2018).

Vários autores já publicaram trabalhos utilizando a titulação potenciométrica como metodologia para determinação de alcalinidade em amostras aquosas, incluindo amostras que apresentam altos teores de salinidade. Hosny et al., (2009) determinaram alcalinidade em amostras de água de formação e água de injeção, Suleimanov et al., (2018) avaliaram alcalinidade em águas de formação e água do mar, enquanto que Mousa, (2016) analisou alcalinidade em águas de produção. Esses autores adotaram a técnica de titulação potenciométrica como metodologia para a determinação de alcalinidade, que é baseada na norma ASTM D-3875.

A ASTM D-3875 é uma norma desenvolvida para a análise de águas do mar, águas salobras e salmouras e se baseia na titulação potenciométrica como método de determinação de alcalinidade a carbonato, a bicarbonato e a hidróxido. Para a titulação podem ser utilizados os ácidos sulfúrico ou clorídrico, em concentrações que não excedam 0,1 N. Após os procedimentos iniciais de calibração do pHmetro a ser utilizado, a amostra deve ser titulada até atingir o pH 8,1 e após isso, até pH 4,5. Os valores de alcalinidade das amostras são calculados a partir dos volumes de titulante consumidos em cada etapa, com relações pré-definidas pela própria norma. A precisão deste método pode ser determinada através das Equações 3.14 e 3.15 (AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS, 2003).

$$S_T = 0,005X + 2,8 \quad (3.14)$$

$$S_0 = 0,0076X + 0,375 \quad (3.15)$$

Sendo:

$S_T$  = precisão geral;

$S_0$  = precisão do operador e.

$X$  = concentração de alcalinidade determinada, em mg.L<sup>-1</sup>.

Devido à instabilidade das soluções preparadas para a análise de alcalinidade, a determinação da exatidão das amostras não se torna viável.

Entretanto, apesar da metodologia por titulação potenciométrica ser um dos métodos mais difundidos para a determinação dos teores de alcalinidade, esta técnica é muito suscetível a erros sistemáticos (MINTROP et al., 2000), que podem ser a dificuldade na identificação do ponto de equivalência, bem como o volume de solução titulante utilizada (ANES et al., 2018). Outra fonte de erro em procedimentos titulométricos são os erros aleatórios, que são aqueles que variam de maneira imprevisível, sendo de difícil identificação (METLER TOLEDO, 2015). Nesta categoria, entram os erros provenientes do eletrodo que são propensos a este tipo de erro (MARTZ; DICKSON; DEGRANDPRE, 2006). Além disso, no caso da utilização de tituladores semiautomáticos, se faz necessário um operador com dedicação exclusiva para este tipo de análise (MARTZ; DICKSON; DEGRANDPRE, 2006). Também deve ser levada em consideração a quantidade de amostra necessária para a análise. Segundo a ASTM D-3875, deve-se utilizar de 50 a 100 mL de amostra por análise, além da necessidade de uma duplicata para cada uma delas, parâmetro este também definido pela norma (AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS, 2003). Outro fator importante a ser considerado é a estabilidade das amostras frente as condições atmosféricas, pois o CO<sub>2</sub> dissolvido nas amostras tende a entrar em equilíbrio com a atmosfera rapidamente, provocando mudanças nas amostras com o passar do tempo. Desta forma, as espécies correspondentes a alcalinidade total permanecem estáveis por um curto período de tempo quando expostas a atmosfera, tanto para o procedimento de coleta, quanto para a análise (PIMENTA; GREAR, 2018).

### **3.2.2. Determinação de alcalinidade por Espectrofotometria do UV/Vis**

Uma das metodologias exploradas para a determinação de teores de alcalinidade em amostras aquosas é a técnica de Espectrofotometria do UV/Vis. De maneira geral, métodos espectrofotométricos se baseiam na diferença da medida da absorção de uma solução quando um feixe de luz é projetado sobre ela, conforme esquematizado na figura 3.4 (PENNER, 2009).

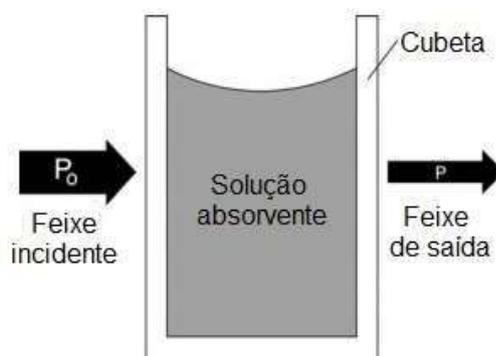


Figura 3.4. Absorção do feixe incidente através da cubeta e solução aquosa. Imagem adaptada de Penner, (2009).

Na Espectrofotometria do UV-Vis, a radiação absorvida se encontra no espectro ultravioleta ou visível e segue os princípios da Lei de Lambert-Beer, que determina que pode ocorrer redução da intensidade da luz quando esta passa através de uma célula transparente que contém uma substância absorvente (BEHERA et al., 2012). Matematicamente, a Lei de Lambert-Beer é dada pela Equação 3.14.

$$A = abc \quad (3.14)$$

Onde, A = absorvância ou densidade óptica;

a = absortividade;

b = caminho óptico da cubeta (cm);

c = concentração do soluto em solução.

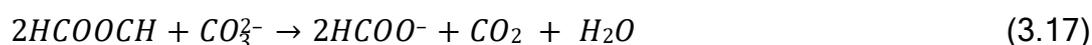
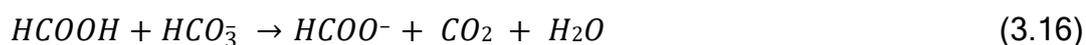
Baseado neste princípio alguns autores exploraram as potencialidades deste método para a determinação da alcalinidade em amostras aquosas. A metodologia interna adotada pelo Laboratório de Análises Geoquímicas do Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais se baseia no trabalho publicado por Sarazin; Michard; Prevot (1999), que determina a alcalinidade em amostras de água do mar. Para tal determinação, os autores utilizam uma solução colorante constituída por ácido metanóico, um tampão de NaCl para equilibrar a força iônica da solução, e azul de bromofenol como indicador. Quando esta solução entra em contato com as espécies básicas dissolvidas, o indicador é desprotonado (Equação 3.15), convertendo-se na

sua espécie conjugada com carga negativa, sendo que, desta maneira esta espécie absorve a luz visível a 590 nm (SARAZIN; MICHARD; PREVOT, 1999).



Nesta forma desprotonada, os comprimentos de onda que correspondem a absorvância máxima das espécies dissociadas são 590 nm para a forma básica  $A^{2-}$  e 436 nm para a forma ácida  $HA^-$  (OKAMURA; KIMOTO; KIMOTO, 2010). Sendo assim, a coloração do corante será dependente da sua proporção no estado ácido ou básico em solução (NAND; ELLWOOD, 2018).

As reações ocorridas entre o ácido metanóico, utilizado na solução colorante, e as espécies que contribuem para a alcalinidade da solução ocorrem conforme as equações 3.16 e 3.17 (SARAZIN; MICHARD; PREVOT, 1999).



Utilizando a mesma técnica Mesquita; Rangel (2004) determinaram a alcalinidade de amostras de águas, utilizando como corante indicador verde de bromocresol e um comprimento de onda de 611 nm.

### 3.3. Cromatografia Iônica

As primeiras metodologias de cromatografia iônica para análise de íons inorgânicos em águas foram desenvolvidas por Small et al., (1975). Desde então, os sistemas analíticos vêm passando por melhorias e a técnica de cromatografia iônica continua sendo recomendada como o método oficial para análise em amostras de águas e efluentes (NAKATANI et al., 2012 apud SMALL et al., 1975). O desenvolvimento da técnica trouxe muitas vantagens, pois é de simples operação, as análises são rápidas e não fazem uso de solventes tóxicos (DING; WANG, 2018).

A cromatografia iônica possui diferentes modos de separação, entre eles a cromatografia de troca iônica, de exclusão iônica, de par iônico e a de quelação (BUCHBERGER, 2001). O princípio de separação das técnicas cromatográficas no geral é muito semelhante. Basicamente, uma mistura de moléculas é separada através da interação entre uma fase estacionária e uma fase móvel. De acordo com características específicas, cada molécula pode ficar mais tempo ou menos tempo retida nesse sistema. O que define essa interação e o processo de separação está relacionado com a adsorção, partição, afinidade ou diferenças entre o peso molecular dos compostos (COSKUN, 2016). No caso da cromatografia iônica, são analisados componentes individuais de uma mistura e para que a separação ocorra são utilizados um eluente como fase móvel e uma coluna recheada com uma resina que irá interagir com os analitos como fase estacionária (LIU et al., 2015).

Usualmente, os cromatógrafos iônicos são compostos pelo recipiente para eluente (ou módulo de geração de eluente), bomba, coluna de guarda, coluna analítica, supressora e detector. Porém, a configuração pode variar dependendo do modelo do equipamento, dos acessórios utilizados e da aplicação a que ele se destina. Na figura 3.5 é possível visualizar um esquema da montagem do equipamento com módulo de geração de eluentes.

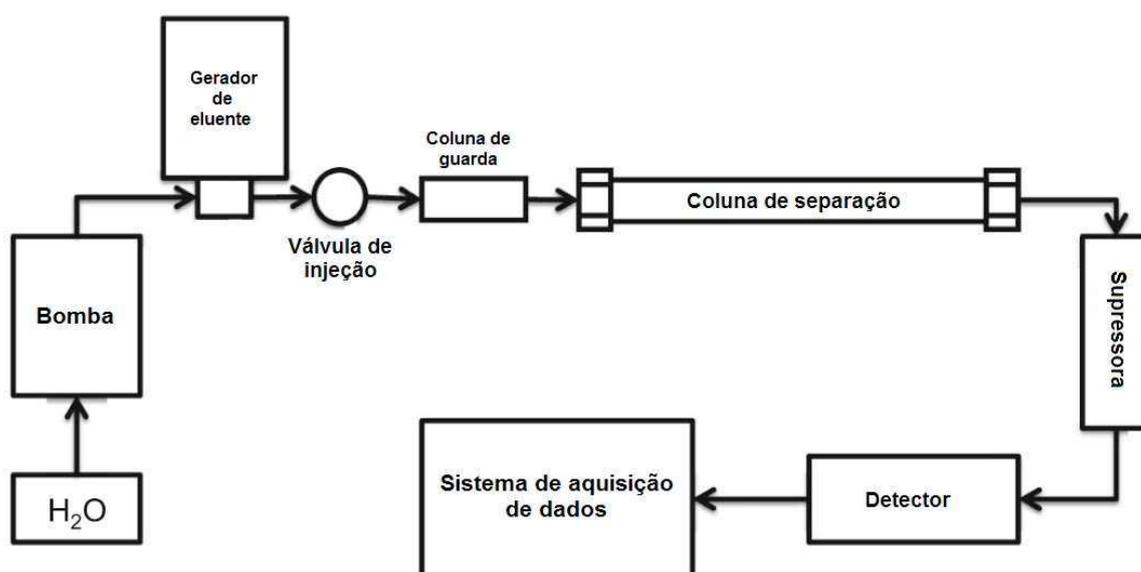


Figura 3.5. Esquema de construção de um cromatógrafo iônico equipado com gerador de eluente.

Imagem adaptada de NG et al., (2016).

Devido a essa grande flexibilidade da cromatografia iônica é que se torna possível uma ampla gama de análises e aplicações conforme exemplos listados no quadro 3.1. Muitas dessas aplicações só se tornam possíveis devido as variadas opções de detectores que podem ser acopladas ao equipamento. Dentre essas possibilidades, o modo de operação deve ser avaliado de acordo com a aplicação e o tipo de amostra a ser analisada.

Quadro 3.1. Exemplos de aplicações da técnica e os sistemas de detecção utilizados.

Aplicação				
Autores	Tipo de amostra	Amostras analisadas	Íons analisados	Tipo de detecção
Jaszczak et al., (2019)	Amostras biológicas	Urina	CN <sup>-</sup>	Amperometria pulsada
		Saliva		
		Leite materno		
Dorey et al., (2018)	Polímeros	Filme de PE	Ácidos carboxílicos	Condutividade
		Filme de EVA		
Gómez-Ordoñez; Alonso; Ruperez, (2010)	Amostra ambiental	Algas marinhas	F <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Condutividade
Bulska et al., (2012)	Amostras vegetais	Tabaco, chás, ramos e folhas de arbustos etc.	Cátions metálicos do grupo dos lantanídeos	UV/Vis
Aydin et al., (2016)	Alimentos	Soro de queijo	Aminas	Potenciométrica

### 3.3.1. Supressoras na cromatografia iônica

As supressoras têm papel fundamental na cromatografia iônica, pois melhoram consideravelmente a razão sinal/ruído da linha de base. Elas possuem essa capacidade pois, após a separação na coluna analítica, os contra íons altamente condutivos presentes no eluente e na amostra passam por um processo de troca iônica com os íons derivados da supressora, conforme Figura 3.6 (MADDEN; VERMA, 2013).

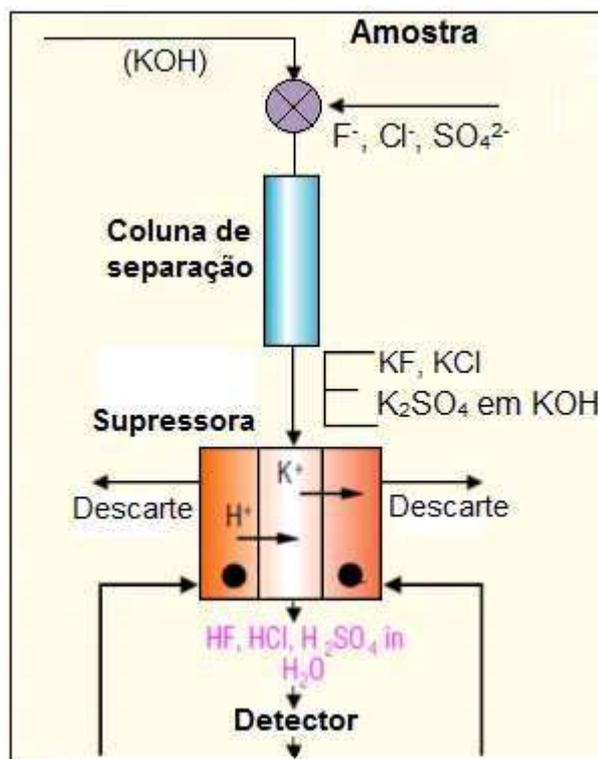


Figura 3.6. Esquema de funcionamento de uma supressora utilizada para a determinação de ânions, utilizando KOH como eluente. Imagem adaptada de Ellison, (2019).

Além disso, os analitos de interesse são convertidos em formas ácidas ou básicas mais condutivas, fazendo com que o sinal detectado seja aumentado, como pode ser observado na figura 3.7 (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2018).

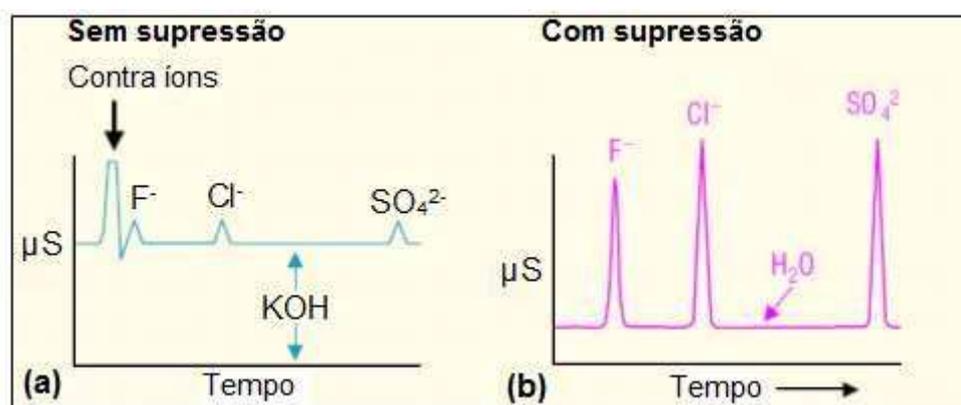


Figura 3.7. Comparativo entre sistemas: (a) sem supressão e (b) com supressão, demonstrando um aumento do sinal dos analitos de interesse. Imagem adaptada de Ellison, (2019).

Devido as melhorias apresentadas na detecção, a supressora se tornou parte integrante dos sistemas de cromatografia iônica. Quando comparada a sistemas não

suprimidos, se observa um desempenho superior em relação ao ruído apresentado na linha base, o que ocasiona melhores limites de detecção nas análises (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2018).

### 3.3.2. Detectores na Cromatografia Iônica

Um detector ideal para cromatografia iônica deve possuir algumas características como alta sensibilidade, baixo nível de ruído, resposta rápida, deve ser não destrutivo e ter uma operação simples e confiável (MOUSTAFA; MORSI, 2013). Apesar dos detectores de condutividade serem os mais utilizados para análises rotineiras na cromatografia iônica, novas aplicações da técnica e a necessidade de maior seletividade para determinadas espécies fez com que se tornasse necessário o desenvolvimento de novas técnicas de detecção, exemplificados no Quadro 3.2 (BUCHBERGER, 2001).

A condutividade foi uma das primeiras formas de detecção desenvolvida para a cromatografia iônica (ŞAHIN; ŞAHIN; ÖZCAN, 2008). Esse tipo de detector é o mais comum e mais difundido, podendo inclusive ser considerado um detector universal (PAULL; NESTERENKO, 2013). A detecção se baseia na medida da condutividade dos íons que são separados através de um processo de troca iônica na fase estacionária e pode ser considerada precisa e confiável (LEE; GIRAULT, 1998).

O detector de condutividade consiste em dois eletrodos selados em uma célula de fluxo. Os eletrodos são construídos de forma a serem os componentes de impedância no circuito elétrico e dessa maneira, quando os íons se movem para o detector, a impedância elétrica entre os eletrodos muda. Através desta mudança, um sinal proporcional à concentração dos íons é dado como resposta no sistema de aquisição de dados (MOUSTAFA; MORSI, 2013).

A condutividade pode ser medida por dois modos, direto e indireto. No modo direto, se utilizam eluentes com baixa condutividade, de maneira que a condutividade dos analitos de interesse seja maior que a dos analitos do eluente. Já no modo indireto, se utilizam eluentes altamente condutivos, como ácidos fortes ou hidróxidos alcalinos. Desta maneira, se torna necessário o uso da supressora, um dispositivo capaz de suprimir o *background* causado pela alta condutividade do eluente, de forma que os picos dos analitos possam ser detectados (PAULL; NESTERENKO, 2013). Entretanto, um problema que ocorre em sistemas que utilizam supressão com

detecção por condutividade é a perda de sensibilidade quando os íons resultantes da supressão possuírem um baixo grau de ionização. Este é o caso dos ânions de ácidos fracos, como por exemplo silicato ou cianeto (BUCHBERGER, 2001).

Quadro 3.2. Outros tipos de detectores utilizados na cromatografia iônica e exemplos das suas aplicações.

Tipo de detector	Descrição	Aplicação
Amperométrico	Detecção baseada na oxidação ou redução de um analito em um eletrodo de trabalho com um potencial alto o suficiente para iniciar uma reação redox (BUCHBERGUER, 2001).	Determinação de íons como nitrito, brometo, sulfito, tiosulfato, tiocianato, cianeto, iodeto ou arsenito (BUCHBERGUER, 2001), além de espécies orgânicas, como açúcares, por exemplo (GALANT; KAUFMAN; WILSON, 2015).
Potenciométrico	A detecção potenciométrica se dá através da utilização de eletrodos de íons seletivos (DUMANLI et al., 2016)	Alta seletividade a íons específicos, (ŞAHIN; ŞAHIN; ÖZCAN, 2008), tornando possível a determinação de analitos em matrizes mais complexas. (BUCHBERGER, 2001).
UV-Visível	A detecção com UV-vis pode se dar através da medida da absorvância durante a eluição do analito, sendo este processo controlado pelas diferenças da absorvidade molar do íon analito e do íon presente na fase móvel (BUCHBERGUER, 2001). Como também através da utilização de um comprimento de onda pré definido utilizando uma espécie que absorva no UV-Vis junto ao eluente (PAULL; NESTERENKO, 2013).	Pode ser utilizada para análise de moléculas aromáticas e heterocíclicas, metais de transição, assim como alguns ânions inorgânicos (CHASSANIOL, 2011).
Espectrometria de massas	Este tipo de detecção possibilita, além da quantificação, a identificação de analitos desconhecidos. Através dessa forma de detecção são obtidas análises com alta especificidade, pois evita interferências por coeluição de picos e devido a ruídos de fundo (CHASSANIOL, 2011).	Utilizado para a especificação de arsênio, selênio, antimônio ou mercúrio, além da determinação de cromo (III)/cromo (IV), determinação seletiva de bromato na presença de brometo e a análise simultânea de vários ânions sulfurosos (BUCHBERGER, 2001)

### 3.3.3. Aplicações na indústria do petróleo

A versatilidade da técnica de cromatografia iônica lhe confere a possibilidade de uma ampla gama de aplicações capazes de atender a indústria do petróleo. Estas análises se destinam principalmente para questões que englobam demandas ecológicas, desenvolvimento sustentável e avaliação de petróleo (TOMIC; NASIPAK, 2012). Dentre as possibilidades estão a análise de águas de campos de petróleo (EL-SAID; RAMZI; ABDEL-MOGHNY, 2009; TOMIC; NASIPAK, 2012), determinação de ácidos orgânicos em produtos de petróleo (BRUGGINK et al., 2017) e determinação de aminas usadas nas indústrias de óleo e gás (KADNAR, 1999).

A importância da análise química das águas de produção de petróleo se dá através dos inúmeros problemas dos processos de exploração e produção que podem ser resolvidos com a aquisição destes dados. Projetos de injeção de água, problemas de corrosão na recuperação primária e secundária, além da avaliação da interação química e da compatibilidade das águas de formação e injeção antes do início do processo de exploração podem ser previstos e corrigidos. Para isso, íons como  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , entre outros, são avaliados (EL-SAID; RAMZI; ABDEL-MOGHNY, 2009). Além disso, através da análise das águas é possível determinar características específicas de cada local, como também a classificação dessas águas através de análises quantitativas dos íons constituintes (TOMIC; NASIPAK, 2012).

A avaliação da fase aquosa que é incorporada no petróleo na forma de emulsão, também chamada de água de produção, é um importante parâmetro a ser avaliado. A avaliação da sua composição traz informações importantes, pois através de valores obtidos, como a salinidade e o volume desta fase, é possível determinar a saturação e resistividade da água, que são fatores que estão diretamente relacionados a quantidade de petróleo armazenado no reservatório (TEIXEIRA et al., 2017). Ademais, o monitoramento da concentração iônica também se faz necessário ao longo dos trajetos de fluxo, para que se faça a aquisição de dados para monitoramento da deposição de espécies provenientes de sulfatos e carbonatos, além do monitoramento de inibidores de precipitação (TEIXEIRA et al., 2017 apud MACKAY, 2003; DANG et al., 2016).

A cromatografia iônica também se faz presente na avaliação dos produtos obtidos após a extração do petróleo. A análise de ácidos orgânicos em produtos de petróleo é uma importante etapa no processo de refinamento, principalmente pelas propriedades corrosivas que esses ácidos apresentam (TRICK; WANNER, 2016). Devido a isso, a presença de ácidos orgânicos pode acarretar na corrosão de motores de combustão interna e unidades de refinarias, gerando custos adicionais significativos (BRUGGINK et al., 2017 apud BARROW et al., 2003). Apesar da técnica comumente utilizada para este tipo de análise seja por cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massas (CG-MS), a mesma não fornece uma análise precisa para ácidos orgânicos de cadeia curta, além de necessitarem de longos procedimentos experimentais. Por isso novas abordagens estão sendo desenvolvidas e aplicadas com sucesso através da cromatografia iônica (VOELKER; JACK; CANN, 2017).

Já no processo de refino do petróleo líquido e gás natural normalmente se utilizam soluções de amina para que seja feita uma espécie de lavagem destes produtos, com a intenção de remover gases de caráter ácido, como o dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e sulfeto de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{S}$ ) (CHASSANIOL, 2011; KADNAR, 1999), que ficam retidos no purificador de amina. Após essa etapa, os gases retidos são removidos do purificador por aquecimento, porém compostos orgânicos, inorgânicos e aminoácidos não removidos pelo calor podem ficar retidos na membrana e são denominados como “sais estáveis ao calor”. A presença desses sais no purificador de aminas pode causar problemas como corrosão e presença de espuma, entretanto já existem processos capazes de removê-los da membrana de amina e assim melhorar a sua qualidade. A cromatografia iônica nesse caso entra como uma ferramenta capaz de monitorar vários pontos da unidade de purificação, como aminas e seus produtos de decomposição, além de ânions orgânicos e inorgânicos que podem ser provenientes dos sais estáveis ao calor, como  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , formiato, oxalato, acetato, tiosulfato e tiocianato (CHASSANIOL, 2011).

### 3.3.4. Cromatografia de troca iônica

A cromatografia de troca iônica é uma técnica amplamente utilizada na determinação de ânions inorgânicos. Ela apresenta uma série de vantagens para este tipo de análise, como a determinação simultânea de vários ânions em uma corrida única, alta sensibilidade e seletividade em amostras com matrizes complexas (HE et al., 2019). Entretanto, águas com alta força iônica, como por exemplo, águas do mar e salmouras apresentam um desafio para análises por esta técnica e ele se torna ainda maior caso seja necessária a determinação simultânea de íons majoritários e minoritários (GROS, 2013).

Uma característica do processo de troca iônica é que, para que o processo de separação ocorra, os íons da amostra que ficam retidos no recheio da coluna de separação, são substituídos por íons de carga semelhante a sua, que são provenientes do eluente utilizado (BUCHBERGER, 2001). O analito, por sua vez, fica ligado a fase estacionária da coluna através da interação iônica que ocorre devido as cargas opostas. A ordem de eluição dos analitos no cromatograma é definida de acordo com a força da interação entre eles e a fase estacionária: quanto mais fraca a interação, mais rápido ela será rompida pela fase móvel e assim o analito irá eluir da coluna (GALANT; KAUFMAN; WILSON, 2015).

Uma série de eluentes podem ser utilizados na cromatografia de troca iônica. Para a determinação de ânions, as opções disponíveis são os eluentes à base de carbonato/bicarbonato, hidróxidos e tetraborato de sódio (MICHALSKI, 2018). Entre eles, a opção ideal seriam as soluções à base de hidróxido, pois quando utilizado no modo com supressão química, a espécie química  $\text{OH}^-$  é convertida em água e esta, por sua vez, possui condutância com valores próximos a zero, o que proporciona uma excelente linha de base (HUANG et al., 2019; MICHALSKI, 2006). Porém, eluentes à base de hidróxido quando preparados manualmente absorvem o  $\text{CO}_2$  do ambiente e formam carbonato, que pode vir a ser um interferente na análise (MICHALSKI, 2006). Outros tipos de eluentes, como os à base de carbonato/bicarbonato, também estão sujeitos a problemas quando preparados de forma manual, como contaminações, erros de operação, além do tempo dispensado para tal atividade (HUANG et al., 2019).

Para contornar os problemas que envolvem o preparo manual dos eluentes, Strong et al., (1991), propuseram um sistema baseado na eletrólise em membranas para geração do eluente *in situ*, gerando substâncias iônicas de alta pureza. Através destes cartuchos é possível controlar via software a geração dos ácidos ou bases que serão utilizados no equipamento com apenas alguns ajustes, além de oferecerem a flexibilidade para a geração de eluente com gradiente de concentração e baixo ruído na linha de base (HUANG et al., 2019). Outro acessório utilizado que possui uma importante função são os desgaseificadores instalados em linha, que removem o ar que possa ter sido dissolvido e impede que o mesmo penetre no sistema. O CO<sub>2</sub> do ar tem a capacidade de alterar a concentração de eluentes com caráter básico, como hidróxido de sódio, carbonatos e bicarbonatos (ACIKARA, 2013).

Devido a essa versatilidade, a cromatografia de troca iônica apresenta potencial para uma série de aplicações, como a separação de íons similares entre si, como Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup> pela utilização de um sistema de troca aniônica, também pode ser avaliada a dureza de águas através dos íons Ca<sup>2+</sup> e Mg<sup>2+</sup>. A técnica também pode ser utilizada para purificação de compostos orgânicos, separação de açúcares, separação de lantanídeos e actinídeos, além de muitas outras aplicações nas áreas farmacêuticas, medicinais e afins (MOHAMMED, 2017).

#### 3.3.4.1. Potencialidades na determinação de alcalinidade

Foram poucos os autores que exploraram as potencialidades da cromatografia de troca iônica para a determinação do íon carbonato. As condições de análise utilizadas nos trabalhos abordados nesse tópico se encontram no quadro 3.3.

Quadro 3.3. Configurações dos sistemas cromatográficos para a determinação de carbonato. Parâmetros marcados com \* não foram informados pelos autores.

Parâmetro	Descrição do sistema		
	Autores		
	Nonomura, (2004)	Polesello et al., (2006)	Stefánsson; Gunnarsson; Giroud (2007)
Equipamento	Dionex DX-500	Dionex DX-320	Dionex-2000
Coluna	IonPac AS17	IonPac AS17 4 mm IonPac AS19 2 mm	IonPac AS11 IonPac AS16 IonPac AS17 IonPac AS18
Supressora	ASRS-II	Atlas	ASRS-Ultra II

Eluente	KOH	KOH	KOH
Fluxo (mL/min)	1,0	1,0	*
Pressão (psi)	*	*	*
Deteção	Condutividade	Condutividade	Condutividade
Injeção ( $\mu$ L)	25	100	10 - 25
Temperatura ( $^{\circ}$ C)	Ambiente	35	*

Nonomura, (2004), descreveu um método para determinação de íon carbonato em águas e utilizando de uma solução absorvente determinou  $\text{CO}_2$  em gás de combustão de caldeira e exaustão de automóveis através da técnica. Para tal, a fim de separar o íon carbonato dos outros ânions determinados, foram avaliados parâmetros como a concentração do eluente utilizado, as concentrações de  $\text{CO}_3^{2-}$  analisadas e o possível efeito de interferência dos ânions comumente analisados. Em relação a concentração do eluente utilizado, as concentrações de KOH variaram de 10 – 15 mM e a concentração dos padrões do íon carbonato variou em uma faixa de 50 – 1000 mg/L. Foi possível observar que quanto maior a concentração de KOH utilizada, menores eram os tempos de retenção para o íon  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Após a avaliação da concentração do eluente sobre o íon de interesse, foram avaliados padrões de soluções mistas, formadas pelo íon carbonato e outros ânions comumente analisados em amostras de águas como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ . A avaliação foi feita com o eluente em modo isocrático, ou seja, com uma concentração constante de 20 mM durante toda a corrida cromatográfica. O resultado obtido pode ser verificado na Figura 3.8.

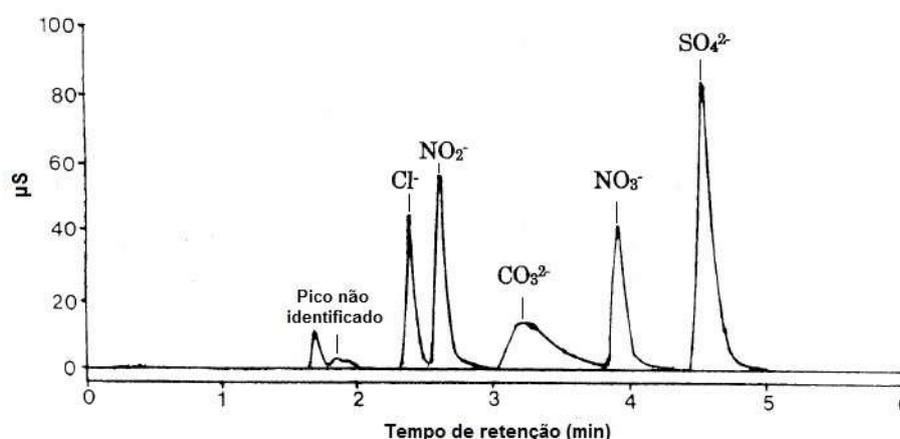


Figura 3.8. Cromatograma da solução mista de ânions, com as respectivas concentrações:  $\text{Cl}^- = 2$  mg/L,  $\text{NO}_2^- = 4$  mg/L,  $\text{CO}_3^{2-} = 100$  mg/L,  $\text{NO}_3^- = 5$  mg/L e  $\text{SO}_4^{2-} = 10$  mg/L. Imagem adaptada de Nonomura, (2004).

Conforme pode ser visualizado na Figura 3.8, o pico do íon carbonato apresenta distorção na forma de cauda, o que pode ser explicado pela adsorção de  $\text{H}_2\text{CO}_3$  na membrana de troca iônica da supressora, que foi dessorvido de maneira gradual (NONOMURA, 2004). Ainda assim, a curva de calibração construída em um intervalo de 10 – 100 mg/L apresentou um bom fator de calibração, de 0,9980, e comportamento não linear. A precisão do método foi avaliada através da medida de replicatas ( $n = 5$ ) e obteve-se um desvio padrão relativo de 4,2% para o íon  $\text{CO}_3^{2-}$  na concentração de 100 mg/L.

Polessello et al., (2006), utilizaram da técnica de cromatografia iônica, com um sistema equipado com gerador de eluentes, que permite a detecção de picos de carbonato. A vantagem desse método de acordo com os autores é, que dessa forma, todas as espécies de carbono inorgânico são convertidas em carbonato, devido ao pH básico do eluente e, sendo assim, são detectadas em um único pico na corrida cromatográfica. O método de titulação de Gran também foi utilizado para determinação de alcalinidade e a partir dos dados obtidos, calcular o teor de carbonoinorgânico total (TIC), que foi comparado aos valores obtidos por cromatografia iônica. Amostras de diferentes rios e lagos foram monitoradas ao longo de 6 meses para essa análise. O método inicialmente utilizado para a cromatografia iônica foi o mesmo que determinava outros ânions em análises rotineiras, como  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  e, em um primeiro momento, não sofreu adaptações para a determinação de carbonato.

A curva de calibração construída compreendia um intervalo de 0,02 a 6 mM, e o comportamento observado foi semelhante ao do íon amônio, que não possui uma curva de calibração linear e sim polinomial de segunda ordem. Outro comportamento importante observado foi de que a assimetria dos picos do íon carbonato aumentava conforme aumentava a sua concentração, como pode ser observado na Figura 3.9, com a utilização da coluna IonPac AS17 4 mm.

Também é possível observar a formação de uma cauda, que pode ser explicada pela conversão da espécie  $\text{CO}_3^{2-}$  em  $\text{HCO}_3^-$ , devido a mudanças de pH do eluente. A presença de cauda nos picos pode causar um efeito negativo na precisão das análises, pois pode afetar a integração das áreas e a resolução caso existam outros picos vizinhos. A repetibilidade da análise de íons carbonato por cromatografia iônica foi avaliada através de injeções consecutivas ( $n \geq 6$ ), nas mesmas faixas de concentrações utilizadas para a construção da curva de calibração. Através disso se

obteve um valor de desvio padrão relativo (DPR) que variou entre 1 – 9% (POLESELLO et al., 2006).

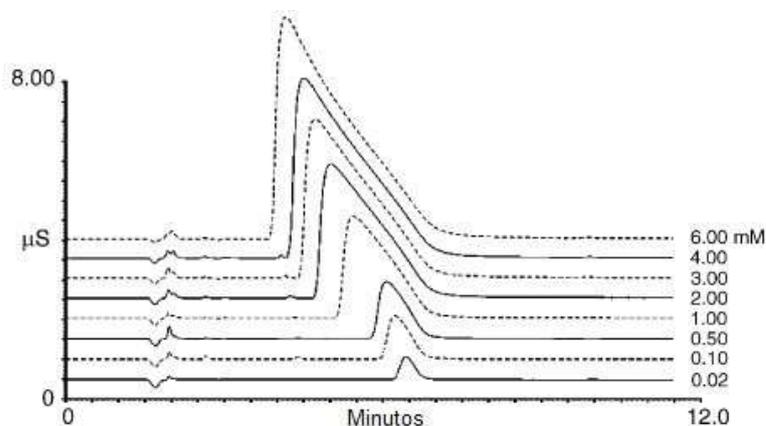


Figura 3.9. Comportamento dos picos de carbonato com o aumento da concentração dos padrões, obtidos com a coluna IonPac AS17 4 mm. Imagem adaptada de Polesello et al., (2006).

Em relação aos valores de TIC obtidos por cromatografia iônica e o valor calculado, houve uma pequena, porém, significativa diferença sistemática que foi atribuída a incertezas das constantes termodinâmicas utilizadas para os valores calculados de TIC. Apesar disso, apresentou uma boa correlação com os valores calculados, demonstrando resultados mais precisos em faixas mais baixas, que variaram de 0,05 a 0,5 mM, devido a assimetria dos picos de carbonato em concentrações mais altas.

Os autores também avaliaram a utilização de uma coluna IonPac AS19 2 mm, devido à perda de precisão ocasionada pela utilização da coluna IonPac AS17 4 mm. A coluna avaliada demonstrou um melhor desempenho para a detecção do pico carbonato, melhorando a eficiência e simetria dos picos. Assim como com a coluna testada inicialmente, a nova coluna avaliada demonstrou um comportamento quadrático para a curva de calibração de carbonato, o que acarreta perda de eficiência e assimetria dos picos. De acordo com o estudo, a boa correlação dos resultados obtidos pela cromatografia iônica com os valores de alcalinidade permitiria a utilização desta técnica como uma metodologia alternativa para a determinação deste parâmetro em análises de rotina.

Stefánsson; Gunnarsson; Giroud, (2007) também realizaram um estudo que avaliava novos métodos baseados na cromatografia iônica para a determinação de

carbono inorgânico dissolvido em amostras de águas e os resultados obtidos foram comparados com a metodologia de titulação potenciométrica.

As amostras coletadas para análise eram de águas subterrâneas, superficiais e de fontes geotérmicas, com composição e salinidade variadas. A titulação de retorno foi a técnica titulométrica empregada, na qual a amostra era titulada com HCl 0,1 M de pH 8,3 até pH 4,5, seguida de degaseificação com N<sub>2</sub> e novamente titulada até pH 8,3 com NaOH 0,1 M. As condições de análise para cromatografia iônica ocorreram nas condições apresentadas na tabela 3.3, com utilização de cartucho para geração do eluente KOH. Foram avaliados diferentes tipos de colunas, sendo eles IonPac AS-11, AS-16 e AS-18, com as suas respectivas colunas de guarda. A corrida com duração de 13 min determinou simultaneamente os ânions F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, DIC e SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, de acordo com a Figura 3.10.

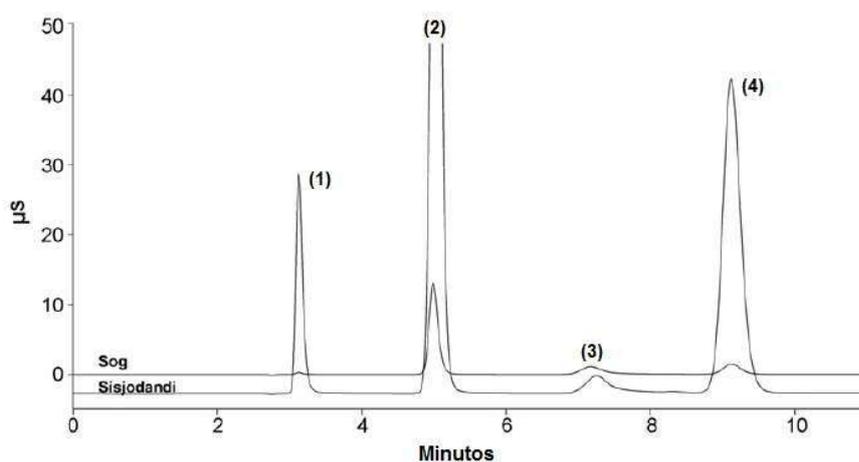


Figura 3.10. Cromatograma de duas amostras avaliadas utilizando a coluna AS-18, sendo o pico (1) F<sup>-</sup>, (2) Cl<sup>-</sup>, (3) DIC e (4) SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Imagem adaptada de Stefánsson, Gunnarsson e Giroud, (2007).

Neste caso os autores também observaram uma redução da simetria dos picos de acordo com o aumento da concentração de íons carbonato analisados, entretanto ainda assim era possível identificar claramente os picos desse íon baseado na sua altura. A curva de calibração obtida para essa metodologia também demonstrou um comportamento compatível com uma curva polinomial de segunda ordem, que se baseia na altura dos picos ao invés das suas áreas, conforme pode ser visualizado na Figura 3.11.

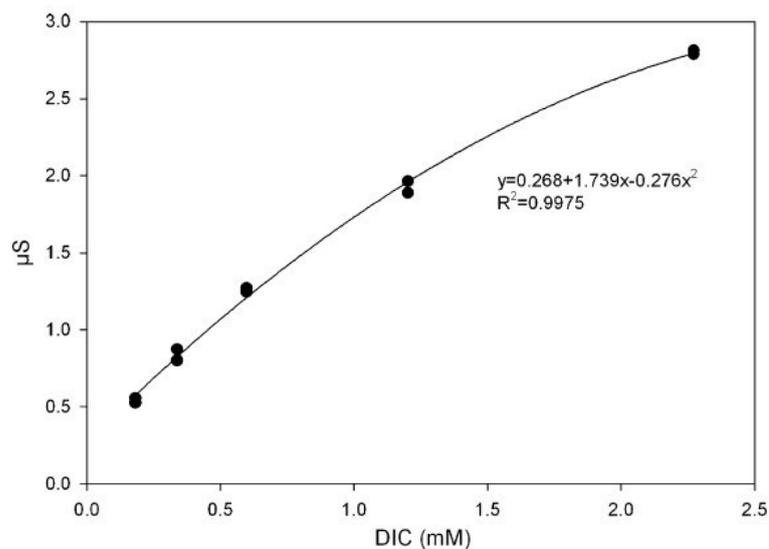


Figura 3.11. Curva de calibração representativa para DIC, obtida por cromatografia iônica. Fonte: Stefánsson, Gunnarsson e Giroud, (2007).

As colunas avaliadas, IonPac AS18 e AS16, apresentaram uma separação incompleta dos picos correspondentes ao DIC e picos de sulfato. A coluna IonPac AS17 apresentou um bom desempenho para a análise, porém, apresentou uma assimetria de pico maior quando comparada à coluna IonPac AS11 que foi inicialmente escolhida para o estudo.

Quando comparados os resultados obtidos pelo método titulométrico e por cromatografia iônica, foi possível perceber que as duas metodologias apresentaram uma boa concordância. A diferença dos resultados obtidos pelos métodos foi avaliada através de um cálculo de percentual, o qual demonstrou valores entre - 5,9 e 2,01% de diferença nos resultados obtidos pelo método proposto em relação aos resultados obtidos pelo método clássico. A exceção foi uma amostra que continha o menor valor de DIC (0,12 mM, obtido pelo método titulométrico), que apresentou um valor 21% maior quando obtido pela cromatografia iônica, em comparação com o obtido pela titulação potenciométrica. De acordo com o estudo realizado, a nova metodologia que foi proposta pode ser adotada para análises do teor de DIC em águas, pois se mostrou precisa e sensível, além da possibilidade da utilização de um sistema automatizado através da técnica de cromatografia iônica.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

Neste capítulo serão apresentados os procedimentos experimentais utilizados para o desenvolvimento da metodologia para determinação de carbonato por cromatografia iônica. Esta sessão também apresenta os procedimentos utilizados pelas técnicas de espectrofotometria UV/Vis e titulação potenciométrica.

Com estas técnicas serão avaliadas duas amostras sintéticas com composições diferentes. A primeira, que consiste em uma solução de bicarbonato de sódio em água ultrapura com concentração conhecida, será utilizada como controle para avaliar a resposta dos métodos analíticos escolhidos. A segunda possui a concentração salina média similar a água de formação e a capacidade analítica da nova metodologia será avaliada frente a complexidade desta matriz.

Os procedimentos e ensaios descritos foram realizados no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais (IPR) da PUCRS, com equipamentos disponíveis no Laboratório de Análises Geoquímicas do IPR/PUCRS.

### **4.1. Limpeza e descontaminação dos materiais**

Todos os materiais utilizados nos ensaios realizados passaram por um procedimento de lavagem e descontaminação, conforme os procedimentos adotados internamente no IPR/PUCRS. Inicialmente, os materiais passam por uma etapa de lavagem com água corrente e uma solução de Extran alcalino (Merck) a uma concentração de 20%. Após esse procedimento, os mesmos são enxaguados, três vezes, com água ultrapura (Merck, MilliQ 18,2 MΩ.cm). Finalizada a lavagem os materiais são secos a temperatura ambiente.

## 4.2. Preparação da amostra sintética

A amostra sintética de água de formação, que foi denominada como ASAF, consiste em uma solução salina, com composição definida. Ela simula uma das composições salinas da água de formação encontradas no Pré-Sal. Os dados da composição salina da água foram cedidos pela Petrobras, baseados nos resultados de uma amostra real coletada de um campo do Pré-Sal (não informado por motivo de confidencialidade), sendo os metais analisados por absorção atômica e os ânions determinados por técnicas titulométricas (Tabela 4.1).

Tabela 4.1. Concentração iônica média da amostra de água de formação.

Íons	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )
Na <sup>+</sup>	22793,50
Mg <sup>2+</sup>	87,00
Ca <sup>2+</sup>	2023,00
Cl <sup>-</sup>	38925,70
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	123,00

A partir desses dados, foram calculadas as quantidades dos sais necessários para a síntese da amostra sintética de água de formação (ASAF). Para isso, foram utilizados sais formados pelos cloretos dos respectivos cátions e o bicarbonato de sódio que irá fornecer o íon HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> para a solução.

Para o cálculo das quantidades que foram pesadas para o preparo, utilizou-se da relação apresentada na Equação 4.1, exemplificando o cálculo para o íon bicarbonato. Inicialmente, os valores da Tabela 4.1 são convertidos de mg.L<sup>-1</sup> para g.L<sup>-1</sup> e depois são relacionados com as massas molares das espécies envolvidas.



Resolvendo essa equação, tem-se como resultado 0,169 g.L<sup>-1</sup>, que seria o valor necessário a ser pesado de NaHCO<sub>3</sub> para que se tenha, em 1 L de solução, 0,123 g do íon HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Após isso, foi feito um cálculo considerando a pureza do reagente

utilizado, o que faz com que a massa final a ser pesada tenha um valor um pouco maior, pois na equação são consideradas apenas as espécies puras. O mesmo procedimento se aplicou para os outros sais utilizados. Desta forma, se obteve as quantidades descritas na Tabela 4.2.

Tabela 4.2. Concentração média dos sais necessários para preparo de uma amostra de água similar a água de formação.

Sais	Concentração (g.L <sup>-1</sup> )
NaCl	57,85
MgCl <sub>2</sub> .6H <sub>2</sub> O	0,73
NaHCO <sub>3</sub>	0,17
CaCl <sub>2</sub> .2H <sub>2</sub> O	7,42

Inicialmente foram pesados em um béquer de 1 litro 57,85 g de NaCl (Merck, P.A.), 0,73 g de MgCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O (Merck, P.A.), 0,17 g de NaHCO<sub>3</sub> (Merck, P.A.) e 7,42 g de CaCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O (Merck, P.A.). A mistura foi dissolvida com 600 mL de água ultrapura, agitada com agitador magnético até completa dissolução e, por fim, transferida para um balão volumétrico de 1 L, sendo o volume completado com água ultrapura. Após este processo foi conduzida uma etapa de filtração a vácuo com filtros de PVDF (Fluoreto de Polivinilideno) 0,45 µm.

Devido à maior instabilidade dos analitos relacionados à alcalinidade, o Guia Nacional de Coleta e Preservação de amostras indica que as determinações deste parâmetro devem ser realizadas em um prazo de 24 horas após a sua coleta (AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA; COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2011). Desta forma, todas as amostras foram analisadas dentro deste período após a sua produção. Passado um prazo maior que o determinado, uma nova amostra era produzida, o seu teor de alcalinidade era medido pela titulação potenciométrica e após isso, prosseguia-se com os testes necessários.

### 4.3. Determinação de alcalinidade por titulação potenciométrica

Para esta etapa, foi utilizada a norma ASTM D 3875-03. Esta norma é voltada para a determinação de alcalinidade em águas salinas, águas do mar e salmouras.

### 4.3.1. Preparo das soluções

O preparo de todas as soluções necessárias, bem como o procedimento de padronização do  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 N foram realizados de acordo com o descrito na norma ASTM E 200-16, conforme recomendação da norma ASTM D 3875-03.

#### 4.3.1.1. Solução de vermelho de metila 0,1%

O indicador vermelho de metila foi preparado pesando-se 0,1 g de vermelho de metila (Synth, P.A.) em um copo de béquer de 50 mL, seguida de dissolução em álcool etílico 95% (Química Moderna, P.A.) com agitação constante. Após a dissolução completa do indicador, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 100 mL e seu volume completado com álcool etílico 95% até a marcação. Para garantir a estabilidade do indicador, o mesmo foi armazenado em frasco âmbar, ao abrigo da luz e do calor.

#### 4.3.1.2. Preparo de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,02 N

Para a solução de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,02 N foram adicionados 400 mL de água ultrapura em um copo de béquer de 600 mL. Em seguida, 0,60 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  95-97% (Merck, P.A.) foram adicionados e a solução agitada com bastão de vidro. Após, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 1 L e o volume ajustado com água ultrapura, seguido de agitação para homogeneização.

#### 4.3.1.3. Padronização da solução de $\text{H}_2\text{SO}_4$ 0,02 N

Inicialmente cerca de 2 g de carbonato de sódio, padrão primário, anidro (Sigma-Aldrich, ACS, 99,95%) foram secos, em um cadinho de platina, em estufa a  $250^\circ\text{C}$ , por 4 horas. Após o período de secagem, o mesmo foi resfriado em um dessecador. Foram pesados, em balança analítica,  $0,088 \pm 0,001$  g de carbonato de sódio em um erlenmeyer de 500 mL, seguido de adição de 50 mL de água ultrapura,

com agitação constante até total dissolução do reagente. Na solução foram adicionadas duas gotas do indicador vermelho de metila 0,1%.

A solução de carbonato de sódio foi titulada com a solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 N, até o primeiro aparecimento de coloração vermelha. Após isso a solução contida no erlenmeyer foi agitada, com aquecimento brando, até o desaparecimento da coloração avermelhada, resfriada em temperatura ambiente e novamente titulada com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 N até que ocorresse novo aparecimento da coloração vermelha. Após isso, o procedimento de aquecimento foi repetido e com o resfriamento da solução, ela foi novamente titulada. Esse processo se repetiu até que a solução permanecesse com a coloração avermelhada mesmo após aquecimento, o que indicou o ponto final da titulação.

Para o cálculo da concentração real do ácido foi utilizada a seguinte relação, conforme Equação 4.1, fornecida pela norma ASTM E 200-16.

$$A = \frac{B}{0,053 K C} \quad (4.1.)$$

Na qual, A = meq/mL (N), normalidade da solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>;

B = massa de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> utilizada, em gramas e,

C = volume de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> consumido, em mL.

#### **4.3.2. Procedimento para determinação de alcalinidade**

Inicialmente, o pH das amostras foi avaliado em um pHmetro (Metrohm, 914 pH/Conductometer) e então, para a determinação de alcalinidade, ele foi calibrado dentro da faixa de pH obtido a partir da medida inicial. Para isso, foram utilizados tampões de pH 4, 7 e 10. Para dar início à análise, 50 mL de amostra foram transferidos para um béquer de 100 mL e foram titulados com solução padrão de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,02 N, sob agitação constante, até pH 8,1 e este volume de titulante foi denominado como “P”. Caso o pH inicial da amostra se encontre abaixo de 8,1, o valor de “P” deve ser considerado 0. Após isso, a titulação segue até pH 4,5, ao atingir esse valor, o volume total de titulante utilizado foi denominado “T”.

A partir dos resultados obtidos, se utilizaram as relações da tabela 4.3 para definir as espécies contribuintes para o teor de alcalinidade.

Tabela 4.3. Relação de volumes para cálculo das diferentes espécies que contribuem para a alcalinidade.

Resultados	Volume de solução padrão ácida correspondente a		
	Bicarbonato, $\text{HCO}_3^-$	Carbonato, $\text{CO}_3^{2-}$	Hidróxido, $\text{OH}^-$
$P = 0$	T	0	0
$P < \frac{1}{2} T$	$T - 2P$	2P	0
$P = \frac{1}{2} T$	0	2P	0
$P > \frac{1}{2} T$	0	$2(T-P)$	$2P - T$
$P = T$	0	0	T

Aplicadas as subtrações para obtenção do volume da ácido titulado correspondente a cada espécie, foram utilizadas das seguintes relações, expressas nas Equações 4.2-4 para calcular a concentração das mesmas.

$$\text{HCO}_3^-, \text{mg. L}^{-1} = (A \times N \times 61 \times 1000) / M \quad (4.2)$$

$$\text{CO}_3^{2-}, \text{mg. L}^{-1} = (A \times N \times 30 \times 1000) / M \quad (4.3)$$

$$\text{OH}^-, \text{mg. L}^{-1} = (A \times N \times 17 \times 1000) / M \quad (4.4)$$

Nas quais, A = volume de ácido utilizado, em mL,

N = normalidade do ácido utilizado e,

M = volume da amostra, em mL.

#### 4.4. Determinação de alcalinidade por Espectrofotometria UV/Vis

A metodologia para determinação de alcalinidade por espectrofotometria UV/Vis foi uma das técnicas de comparação selecionada, pois se trata de uma metodologia interna adotada em missões oceanográficas e em trabalhos de campo executados no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais. Este procedimento, baseado na nota técnica descrita por Sarazin; Michard; Prevot (1999), é descrito nos itens a seguir.

#### **4.4.1. Preparo da solução de NaCl 0,7 M**

O preparo da solução de NaCl 0,7 M se deu através da pesagem de 20,66 g de NaCl (Merck) em um copo de béquer de 250 mL, seguido da adição de 100 mL de água ultrapura, com agitação até completa dissolução do sal. Após isso, a solução foi transferida para um balão volumétrico de 500 mL e o volume completado até a respectiva marcação.

#### **4.4.2. Preparo da solução indicadora de azul de bromofenol**

Inicialmente, foram pesados 0,0125 g de azul de bromofenol (Merck) em um copo de béquer de 100 mL, seguido da adição de 25 mL de água ultrapura e 1 mL de ácido fórmico 98-100% (Merck, P.A.). Essa mistura foi agitada com agitador magnético durante 30 minutos. Passado esse período, foram adicionados 50 mL de solução de NaCl 0,7 M e a agitação prosseguiu por mais 30 minutos, até a total dissolução do indicador.

A solução contida no béquer foi transferida para um balão volumétrico de 250 mL e o volume do mesmo foi completado com NaCl 0,7 M até a marcação, seguido de agitação para homogeneização da mistura. Para garantir a estabilidade do indicador, o mesmo foi armazenado em geladeira, em frasco âmbar, ao abrigo da luz e do calor.

#### **4.4.3. Preparo das amostras e padrões**

As amostras e os padrões foram preparados através da adição de 5 mL de solução do reagente indicador e 5 mL do padrão de bicarbonato para curva de calibração ou amostra. A mistura foi preparada em um tubo de centrifuga de polipropileno e agitada delicadamente para que ocorresse a remoção do CO<sub>2</sub> das amostras.

Após esse procedimento, as amostras ou padrões foram transferidas para as cubetas de quartzo para a realização das análises.

#### **4.4.4. Procedimento experimental**

Para este ensaio, foi utilizado um espectrofotômetro (Pro-Tools, modelo UV1100) e cubetas de vidro de 10 mm. O comprimento de onda no equipamento foi ajustado a 590 nm. Após a construção da curva de calibração, a partir de padrões de 50, 100, 125, 200, 250 e 500 mg.L<sup>-1</sup> de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> e análise das amostras, os dados obtidos foram tratados de forma a chegar na concentração de alcalinidade das amostras.

#### **4.5. Determinação de carbonato por cromatografia iônica**

O desenvolvimento da metodologia se deu em um cromatógrafo iônico Dionex ICS-5000, equipado com módulo para geração de eluentes, sistema duplo de bombas e autosampler modelo AS-AP. Os sistemas de análises, que englobam coluna, supressora, eluentes, utilização de sistema gradiente ou isocrático, bem como os loops utilizados foram avaliados e otimizados de acordo com os resultados que foram obtidos nos testes iniciais.

##### **4.5.1. Construção da curva de calibração**

A construção da curva de calibração se deu através de um padrão monoelementar do íon carbonato, com concentração de 1000 mg.L<sup>-1</sup> (SpecSol). Primeiramente foram construídas curvas de calibração com um intervalo de 10 – 250 mg.L<sup>-1</sup>, para avaliar o comportamento do íon carbonato conforme a sua concentração aumentava. Já para as análises que foram realizadas, a mesma foi construída a partir de 6 pontos, em um intervalo de 5 a 50 mg.L<sup>-1</sup>. As quantidades de padrão pipetadas para cada ponto estão relacionadas na Tabela 4.4. Os padrões foram diluídos com água ultrapura em balões volumétricos de 10 mL, seguido de agitação para homogeneização das soluções. Após isso, foram transferidos para os frascos próprios para análise por cromatografia iônica.

Tabela 4.4. Concentração dos padrões utilizados para a construção da curva de calibração e a quantidade que foi pipetada de cada um.

Ponto	Concentração $\text{CO}_3^{2-}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Volume pipetado (mL)
1	5	0,05
2	10	0,10
3	20	0,20
4	25	0,25
5	40	0,40
6	50	0,50
7	100	1,00
8	125	1,25
9	200	2,00
10	250	2,50

#### 4.5.2. Análise de solução contendo o íon $\text{HCO}_3^-$ por cromatografia iônica

Com o intuito de avaliar a resposta do íon  $\text{HCO}_3^-$  pela técnica de cromatografia iônica foi preparada uma amostra sintética, nomeada de ASB2, com a mesma quantidade de bicarbonato de sódio utilizada na síntese da amostra ASAF. Desta forma a sua concentração teórica era de  $123 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{HCO}_3^-$ . Após o seu preparo, a amostra foi analisada através da titulação potenciométrica, para avaliar a sua concentração real e então, diluída e analisada por cromatografia iônica. Os resultados foram então comparados para avaliar a resposta da metodologia proposta.

Além disso, também foram analisados padrões de concentração conhecida, primeiramente o mesmo padrão de  $\text{CO}_3^{2-}$  utilizado para a construção da curva de calibração foi diluído, a uma concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  e analisado. Na sequência, um padrão de  $\text{HCO}_3^-$  (SpecSol,  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ) também foi diluído, na mesma concentração e analisado. Este teste foi realizado com o intuito de avaliar a resposta destes íons nas condições definidas para análise.

#### 4.5.3. Sistema de troca iônica

O sistema para análise de ânions já utilizado no IPR/PUCRS foi avaliado para o desenvolvimento da metodologia proposta. Nesta configuração, o equipamento é constituído por uma coluna de guarda IonPac AG19 2 mm, uma coluna analítica IonPac AS19 2 mm, supressora ADRS 600 2 mm, detector de condutividade e cartucho de geração de eluentes EluGen EGC III KOH Ânions.

A coluna IonPac AS19 possui um diâmetro de 2 mm e comprimento de 250 mm, e é recheada com material polimérico, sendo o grupo de troca iônica constituído de íons de alcanos quaternários de amônio, com tamanho de partícula de 7,5 µm. De acordo com o manual do fabricante é indicada para a análise de ânions inorgânicos, assim como oxihalatos (DIONEX IONPAC AS19 COLUMNS PRODUCT MANUAL, 2013). Considerando as possibilidades discutidas no item 3.3.5.1., a respeito das potencialidades da cromatografia de troca iônica na determinação do íon carbonato, foram inicialmente testadas algumas das condições publicadas pelos autores, adaptadas de acordo com as configurações do equipamento alocado no IPR/PUCRS. Para esta metodologia, foi avaliado apenas o ânion carbonato, devido ao caráter básico que o pH do eluente utilizado possui.

O fluxo do eluente utilizado foi de 0,250 mL/min, que é o recomendado para sistemas de 2 mm. Dentro dessas configurações, foram variadas para avaliação as diferentes concentrações do eluente. Nestas condições foi possível verificar o comportamento do analito frente a essas variações e selecionar a melhor resposta dentre as possibilidades testadas.

#### 4.5.4. Preparo da amostra para análise

Considerando a alta salinidade apresentada pela amostra sintética da água de formação - ASAF, foram executados testes com cartuchos *Dionex OnGuard II Ag 2,5 mL* para filtração das amostras. Estes cartuchos removem cloreto, brometo e iodeto da matriz das amostras e possuem capacidade de remoção de até 23 mL de solução de NaCl 1% (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2017).

Os resultados obtidos neste teste foram avaliados e utilizados como base para o preparo da amostra sintética de água de formação (ASAF) para a realização das análises por cromatografia iônica. Esta etapa de preparo tem a finalidade de preservar

a coluna, supressora e detector do equipamento, que podem ficar saturados devido à alta concentração de cloreto na amostra ASAF.

#### **4.6. Avaliação do cartucho *Dionex OnGuard II Ag***

Os cartuchos *Dionex OnGuard II Ag* passaram por diversas etapas de avaliação, com a finalidade de determinar se poderiam, de alguma forma, interferir na concentração do íon bicarbonato presente na amostra.

##### **4.6.1. Preparo do cartucho para utilização**

De acordo com o manual do fabricante, o procedimento de preparo é indicado para que ocorra a remoção de traços de contaminantes iônicos provenientes do cartucho, assim como para condicionar a resina antes do uso. Para o cartucho de 2,5 mL, o procedimento indicado consiste nos seguintes passos: lavagem com 15 mL de água ultrapura e, após isso, filtrar pelo cartucho 6 mL da amostra e descartar essa fração. Finalizadas estas etapas, ele está pronto para uso (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2017).

##### **4.6.2. Avaliação da interação do cartucho com o íon $\text{HCO}_3^-$**

Para avaliar se algum dos componentes do cartucho poderia interagir com o íon bicarbonato, o mesmo foi testado com uma solução sintética de bicarbonato (que será referida através da sigla ASB), preparada a partir do sal bicarbonato de sódio ( $\text{NaHCO}_3$ ). Para isso foram analisadas, em triplicata, as amostras antes e depois de passar pelo filtro, utilizando o método de titulação potenciométrica, por ser a metodologia padrão para análise de alcalinidade.

Para a elaboração da amostra ASB, aproximadamente 0,1380g de bicarbonato de sódio (Merck, P.A.) foram pesados em um copo de bécker de 250 mL, em balança analítica. Após isso, cerca de 200 mL de água ultrapura foram adicionados ao recipiente e a solução foi agitada até a completa dissolução do sal, seguida de

transferência da mesma para um balão de 1000 mL, cujo volume foi completado com água ultrapura e agitado para homogeneização. A concentração final da amostra, desta forma, ficou em torno de 100 mg.L<sup>-1</sup>.

#### **4.6.3. Avaliação da remoção de cloreto**

Para a avaliação da remoção dos íons Cl<sup>-</sup> da amostra ASAF, a mesma foi sintetizada e teve o seu teor de Cl<sup>-</sup> determinado antes e depois da filtração com os cartuchos *Dionex OnGuard II Ag*. As amostras foram analisadas por cromatografia iônica, no mesmo equipamento utilizado para o desenvolvimento da metodologia, utilizando o sistema de troca iônica. Para a análise de ânions, foi utilizado o padrão multiânions 7 Anion CRM 2 (NSI Lab Solutions), que contém os ânions F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> e PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> em diferentes concentrações. A curva de calibração foi construída em um intervalo de 1 a 50 mg.L<sup>-1</sup>, diluídos em relação a concentração do íon cloreto no padrão.

A corrida, com duração de 20 minutos, ocorreu na forma de um gradiente do eluente KOH, variando a sua concentração de 5 a 35 mM. Nos primeiros 5 minutos, a concentração do eluente se manteve constante em 5 mM. Após esse período, a concentração aumentava a uma taxa de 2,30 mM/min, até atingir a concentração máxima de 35 mM, em 18 minutos. Nos dois minutos restantes, a concentração do eluente retornava a 5 mM para equilibrar o sistema para a próxima injeção.

#### **4.6.4. Branco do cartucho**

A fim de avaliar se a resina utilizada no cartucho não poderia ocasionar alguma contaminação na amostra, foram realizados brancos de filtração. Para isso, foi realizado o procedimento de preparo do cartucho, conforme descrito no item 4.6.1., porém a amostra utilizada na filtração consistia apenas em água ultrapura. A amostra de água ultrapura foi coletada e analisada por cromatografia iônica, com o sistema nas mesmas condições utilizadas para a avaliação da remoção de cloretos pelo cartucho, descrito no item 4.6.3.

#### 4.6.5. Análise da resina do cartucho pré- e pós-tratamento da amostra

A resina dos cartuchos *Dionex OnGuard II Ag* pré- e pós-tratamento da amostra foi avaliada pelas técnicas de difratometria de raio-x (DRX) e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). Esta avaliação teve o objetivo de verificar se o bicarbonato presente na amostra ASAF não teria precipitado na resina na forma de sais.

##### 4.6.5.1. Análise por difração de raio-x

A difração de raio-x (DRX) é uma técnica não destrutiva, que permite a análise de diferentes tipos de materiais, como metais, minerais, polímeros, plásticos, células solares, entre outros. A técnica é muito utilizada para a identificação de materiais cristalinos desconhecidos, como compostos inorgânicos ou minerais, assim como para a sua caracterização, determinação das dimensões de célula unitária e determinação da pureza de amostras (BUNACIU; UDRIȘTIOIU; ABOUL-ENEIN, 2015).

As análises foram realizadas em um difratômetro de raio-x da Bruker, modelo D8 Advance. As amostras foram secas em estufa a 40°C e então analisadas.

##### 4.6.5.2. Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A técnica de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), permite a identificação de espécies orgânicas e inorgânicas e é muito utilizado nos casos em que estas duas espécies se encontram presentes na mesma amostra. Para esses casos há um crescimento na utilização do modo de refletância total atenuada (ATR) para as medições (BOSCH-REIG et al., 2017). Ela permite a identificação dos compostos através da interação entre grupos funcionais, presentes nas amostras analisadas, com radiações eletromagnéticas, gerando diferentes níveis de energia vibracional (ROHMAN et al., 2020).

O equipamento utilizado para a realização das análises foi um Spectrum 100, da Perkin Elmer, com módulo UATR, na faixa de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$ .

#### **4.6.6. Avaliação de efeito de diluição e das etapas de preparo da amostra**

Para avaliar possíveis efeitos de diluição do cartucho na amostra e se a ordem do preparo da mesma poderia interferir de alguma forma, foi preparada uma amostra sintética, nomeada de ASB2, com a mesma quantidade de bicarbonato de sódio utilizada na síntese da amostra ASAF. Desta forma a sua concentração teórica era de 123  $\text{mg.L}^{-1}$  de  $\text{HCO}_3^-$ .

Para avaliar o processo de preparo da amostra com os cartuchos *Dionex OnGuard II Ag*, a amostra ASB2 foi diluída 5x e a concentração do íon carbonato foi analisada por cromatografia iônica. Este resultado obtido prévio a filtração da amostra seria o resultado padrão, ou seja, após as amostras passarem pelo processo de filtração, o esperado seria que apresentassem uma concentração final similar a amostra ASB2. Após isso, a amostra diluída 5x foi filtrada com o cartucho de Ag+ membrana de PVDF 0,22  $\mu\text{m}$  e analisada, sendo nomeada como ASB2F. Por último, esse processo foi invertido, a amostra ASB2 sem diluição foi passada pelo cartucho de Ag + membrana de PVDF 0,22  $\mu\text{m}$ , coletada em um frasco e então diluída 5x e analisada, sendo nomeada como ASB2F.2. Todas essas etapas foram executadas para avaliar se a forma e a ordem de preparo da amostra poderiam, de alguma forma, interferir no resultado obtido.

O possível efeito de diluição do cartucho sobre a amostra ASB2 foi avaliado através do preparo das amostras ASB2F e ASB2F.2, porém estas foram analisadas pela técnica de cromatografia iônica após uma, duas e três etapas de ambientação do cartucho de Ag com a própria amostra (6 mL de amostra em cada etapa). As amostras também tiveram o seu pH determinado em cada uma das etapas de lavagem. Por fim, a concentração final de  $\text{CO}_3^{2-}$  obtida para as amostras ASB2F e ASB2F.2 foi comparada com a da amostra ASB2, que não passou por nenhuma etapa de preparo prévio além da diluição.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão descritos os resultados obtidos após a execução dos experimentos, bem como as discussões relevantes sobre os mesmos.

### 5.1. Avaliação da interação do cartucho *Dionex OnGuard II Ag* com o íon $\text{HCO}_3^-$

A avaliação preliminar dos cartuchos *Dionex OnGuard II Ag* foi feita com o intuito de verificar se o mesmo poderia apresentar algum tipo de interação com o íon  $\text{HCO}_3^-$ . Para isso, uma amostra com concentração nominal de 100 mg/L do íon bicarbonato foi preparada e analisada através da técnica de titulação potenciométrica antes e depois de passar pela filtração com o cartucho de prata e uma membrana de PVDF 0,22  $\mu\text{m}$ . Os resultados obtidos para a titulação da amostra sintética de bicarbonato (ASB) antes da filtração podem ser visualizados na Tabela 5.1. Já na Tabela 5.2 pode-se observar os resultados obtidos para a análise da amostra ASB filtrada (ASBF).

Tabela 5.1. Valores obtidos na análise de titulação potenciométrica para determinação da alcalinidade da amostra ASB, em triplicata, bem como suas médias e desvios padrão.

Amostra	pH <sub>inicial</sub>	Volume 1 (mL)	Volume 2 (mL)	pH <sub>final</sub>	$\text{HCO}_3^-$ (mg.L <sup>-1</sup> )	$\text{CO}_3^{2-}$ (mg.L <sup>-1</sup> )
ASB 1	8,20	0,10	3,90	4,47	95,70	2,54
ASB 2	8,31	0,10	3,92	4,56	96,21	2,54
ASB 3	8,34	0,08	3,90	4,52	96,73	2,04
<b>Médias</b>	8,28 ± 0,07	0,09 ± 0,01	3,91 ± 0,01	4,52 ± 0,05	96,21 ± 0,52	2,37 ± 0,29

Tabela 5.2. Valores obtidos na análise de titulação potenciométrica para determinação da alcalinidade da amostra ASBF, em triplicata, bem como suas médias e desvios padrão.

Amostra	pH <sub>inicial</sub>	Volume 2 (mL)	pH <sub>final</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )
ASBF 1	7,79	3,62	4,47	93,63
ASBF 2	7,80	3,63	4,45	93,89
ASBF 3	7,82	3,67	4,30	94,92
<b>Médias</b>	7,80 ± 0,02	3,64 ± 0,03	4,41 ± 0,09	94,14 ± 0,68

É possível observar que houve uma pequena redução no pH inicial da amostra ASBF, que acarretou também em pequenas variações nos volumes titulados, o que reflete diretamente nas concentrações obtidas para os íons CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>. A fim de comparar essas amostras, o teor de alcalinidade total das mesmas foi calculado, conforme a Equação 5.1 (POLESELLO et al., 2006; BOYD; TUCKER; SOMRIDHIVEJ, 2016) e a partir dele foi determinada a recuperação após a filtração.

$$\text{Alcalinidade total} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] - [\text{H}^+] \quad (5.1)$$

Desta forma, se chegou aos valores de alcalinidade total de 1,61 ± 0,01 mM para a amostra ASB e 1,54 ± 0,01 mM para a amostra ASBF. Esses dados foram comparados, utilizando-se o valor da amostra ASB como o valor de referência (1,61 ± 0,01 mM) e assim, se chegou ao valor de 95,65% de recuperação do teor de alcalinidade total após a filtração da amostra ASB com os cartuchos *Dionex OnGuard Ag II*.

## 5.2. Análise da amostra sintética de água de formação

Em um primeiro momento, a amostra sintética de água de formação foi avaliada pelas técnicas de titulação potenciométrica e espectrofotometria do UV-visível.

### 5.2.1. Titulação potenciométrica

Após a sua preparação, a amostra ASAF foi titulada para determinação de alcalinidade através do método descrito pela norma ASTM D3875-03. O resultado obtido através desta análise foi utilizado como referência para comparação com o resultado obtido através da determinação de alcalinidade pela espectrofotometria do UV-visível. Na tabela 5.3 pode-se visualizar os resultados obtidos pela titulação potenciométrica da amostra ASAF.

Tabela 5.3. Valores obtidos na análise de titulação potenciométrica para determinação da alcalinidade da amostra ASAF, em triplicata, bem como suas médias e desvios padrão.

Amostra	pH <sub>inicial</sub>	Volume 2 (mL)	pH <sub>final</sub>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )
ASAF 1	7,55	4,40	4,50	117,02
ASAF 2	7,56	4,36	4,47	115,96
ASAF 3	7,55	4,32	4,56	114,89
<b>Médias</b>	7,55 ± 0,01	4,36 ± 0,04	4,51 ± 0,05	115,96 ± 1,06

Através desta análise, verifica-se que a amostra ASAF apresenta uma concentração de 115,96 ± 1,06 mg.L<sup>-1</sup> de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, sendo também este o valor correspondente à sua alcalinidade.

### 5.2.2. Espectrofotometria do UV-visível

A análise por espectrofotometria do UV-visível foi realizada de acordo com a metodologia proposta por Sarazin; Michard; Prevot (1999) e já aplicada como metodologia interna no Instituto do Petróleo e dos Recursos Naturais da PUCRS. Inicialmente foi feita a construção da curva de calibração a partir de um padrão de

1000 mg.L<sup>-1</sup> de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Specsol), com 6 pontos variando de 50 a 250 mg.L<sup>-1</sup> (Figura 5.1). A curva de calibração construída apresentou um R<sup>2</sup> de 0,9987.

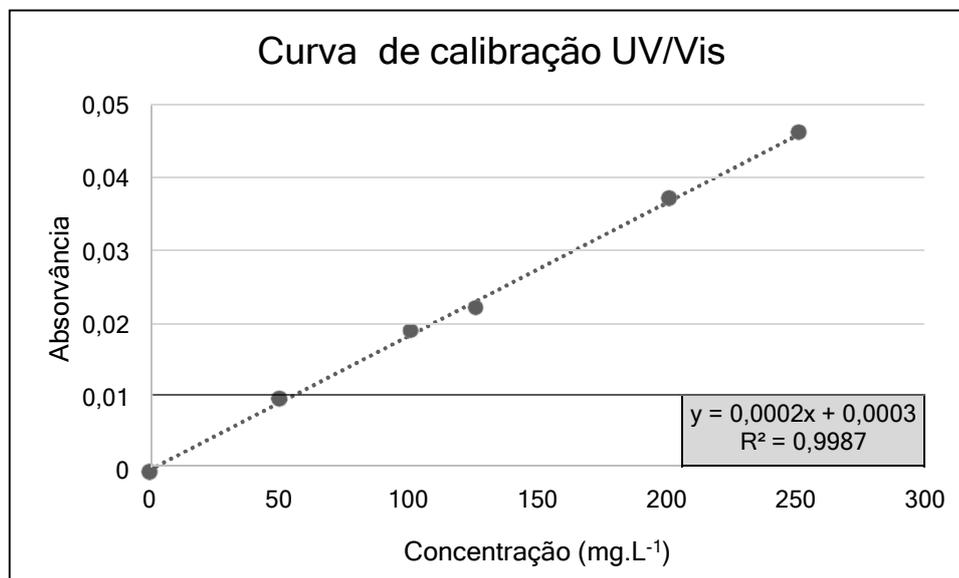


Figura 5.1. Curva de calibração obtida na análise de alcalinidade por espectrofotometria do UV-visível. Também pode-se observar o coeficiente de correlação obtido, assim como a equação da reta.

A partir da equação da reta obtida, foi realizado o cálculo dos resultados de concentração do teor de alcalinidade, obtidos a partir da leitura da absorvância das amostras no equipamento. Os resultados obtidos na análise podem ser visualizados na Tabela 5.4. Após a leitura das amostras um padrão de 100 mg.L<sup>-1</sup> de HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> foi diluído e também analisado, a fim de verificar a resposta do método nessa concentração. O valor da absorvância obtido para o padrão foi de 0,019, que quando convertido, resulta em uma concentração de 93,50 mg.L<sup>-1</sup>.

Tabela 5.4. Medidas de absorvância e resultados obtidos para a análise de alcalinidade na amostra ASAF pela espectrofotometria do UV-visível, bem como sua média e desvio padrão.

Amostra	Absorvância	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )	Média HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> (mg.L <sup>-1</sup> )	Desvio padrão
ASAF 1	0,021	103,50	98,50	5,00
ASAF 2	0,020	98,50		
ASAF 3	0,019	93,50		

O método de análise aplicado através da espectrofotometria do UV-visível, proposto por Michard; Sarazin; Prevot (1999), tem a vantagem de possibilitar a execução de várias amostras em um curto período. Entretanto a análise apresenta uma perda de precisão nos resultados, que foi verificada através da dispersão dos dados obtidos na análise (Tabela 5.4). Um fator que pode influenciar na precisão do método é a pureza dos corantes indicadores utilizados. Nand; Elwood (2018) avaliaram a utilização do azul de bromofenol para determinação de alcalinidade em amostras de água do mar utilizando o indicador antes e após um processo de purificação e verificaram uma menor precisão nas análises conduzidas com o indicador não purificado. Com o indicador não purificado, a determinação de pH está mais suscetível a ocorrência de erros sistemáticos e sendo as reações de ponto final dos indicadores dependentes do pH, essa diferença será percebida também na determinação da alcalinidade por métodos colorimétricos (NAND; ELWOOD, 2018 apud YAO et al., 2007; LIU et al., 2011).

### **5.3. Cromatografia Iônica**

Foi avaliada a resposta do sistema de troca iônica em relação ao analito de interesse, o íon carbonato. Para a realização dos testes utilizou-se a coluna AS19 2 mm, a fase móvel utilizada foi KOH com um fluxo de 0,250 ml.min<sup>-1</sup> e as corridas foram realizadas em modo isocrático. Após a definição destas condições, foram construídas as curvas de calibração de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> e, a partir delas, foram feitos ajustes de forma que se obtivesse os melhores resultados possíveis dentro das condições testadas.

#### **5.3.1. Cromatografia de Troca Iônica**

Os primeiros testes com a cromatografia de troca iônica foram realizados para verificar o desempenho do sistema na construção da curva de calibração e o comportamento do íon carbonato em diferentes concentrações. A curva de calibração foi formada por 7 pontos do padrão de carbonato, variando de 10 a 250 mg.L<sup>-1</sup>. A curva obtida pode ser observada na Figura 5.2.

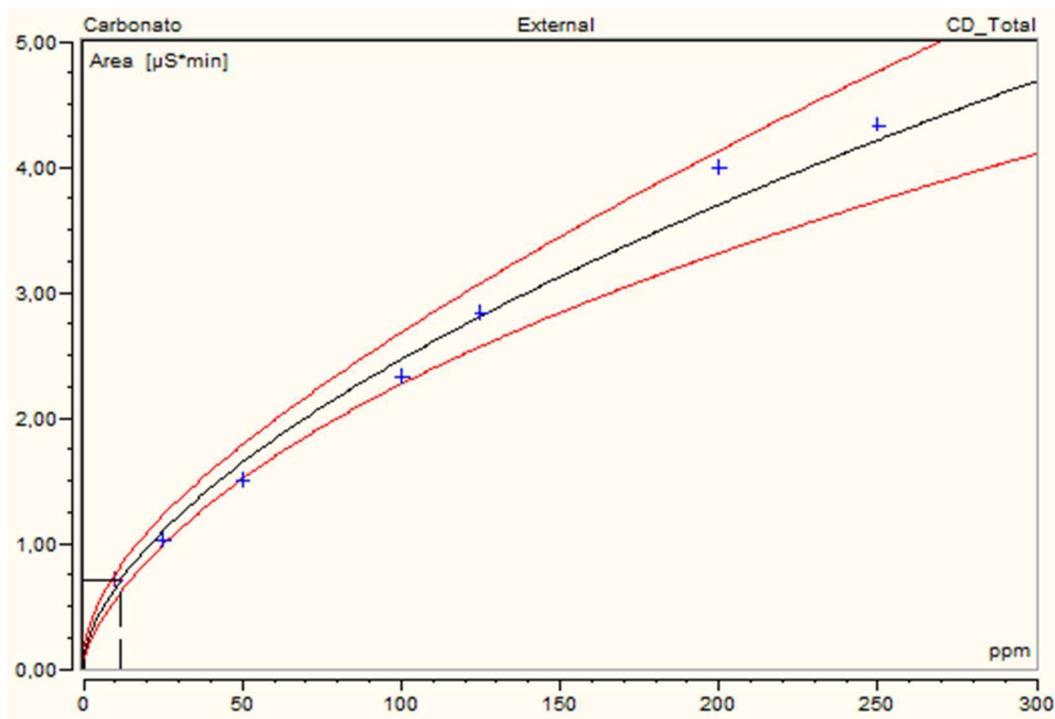


Figura 5.2. Curva de calibração obtida para o íon  $\text{CO}_3^{2-}$  no sistema de troca iônica.

Para construção desta curva, foi utilizada uma concentração de 20 mM de KOH de modo isocrático, com um fluxo de  $0,250 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  e *loop* de injeção de  $25 \mu\text{L}$ . Foi utilizado um ajuste quadrático para a curva de calibração, que apresentou um  $R^2$  de 0,9683. O perfil dos picos obtidos para a curva de calibração pode ser observado na Figura 5.3. Nas condições avaliadas, os picos apresentaram tempo de retenção semelhante em todas as concentrações, em torno de 4,5 minutos. Após o primeiro teste para detecção do íon  $\text{CO}_3^{2-}$ , realizou-se uma corrida com um padrão multi-ânions, que contém sete ânions em solução, sendo eles  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  e  $\text{PO}_4^{3-}$  (Figura 5.4). A finalidade desta corrida foi verificar o tempo de retenção de outros íons que possivelmente possam coeluir com o íon  $\text{CO}_3^{2-}$ , além de verificar o tempo de retenção do íon  $\text{Cl}^-$ , que está presente em grande concentração na amostra ASAF.

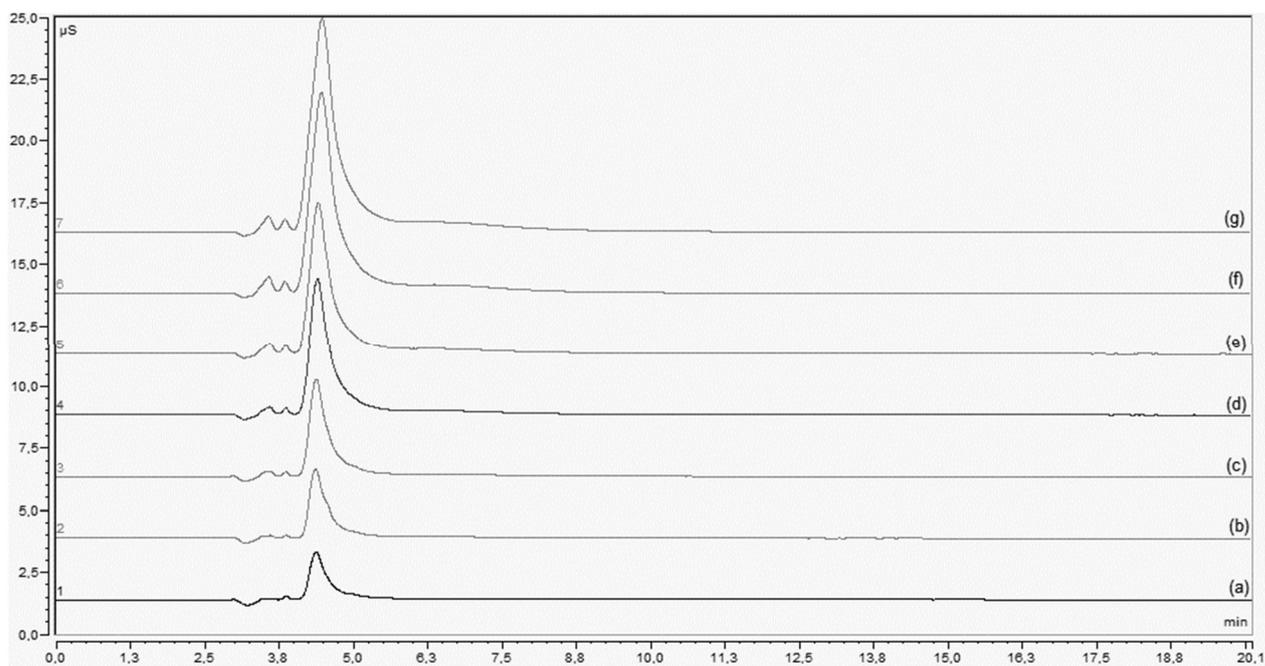


Figura 5.3. Perfil dos picos obtidos na curva de calibração para o íon  $\text{CO}_3^{2-}$ , com concentração do eluente a 20 mM, sendo as concentrações (a) 10  $\text{mg.L}^{-1}$ , (b) 25  $\text{mg.L}^{-1}$ , (c) 50  $\text{mg.L}^{-1}$ , (d) 100  $\text{mg.L}^{-1}$ , (e) 125  $\text{mg.L}^{-1}$ , (f) 200  $\text{mg.L}^{-1}$ , (g) 250  $\text{mg.L}^{-1}$ .

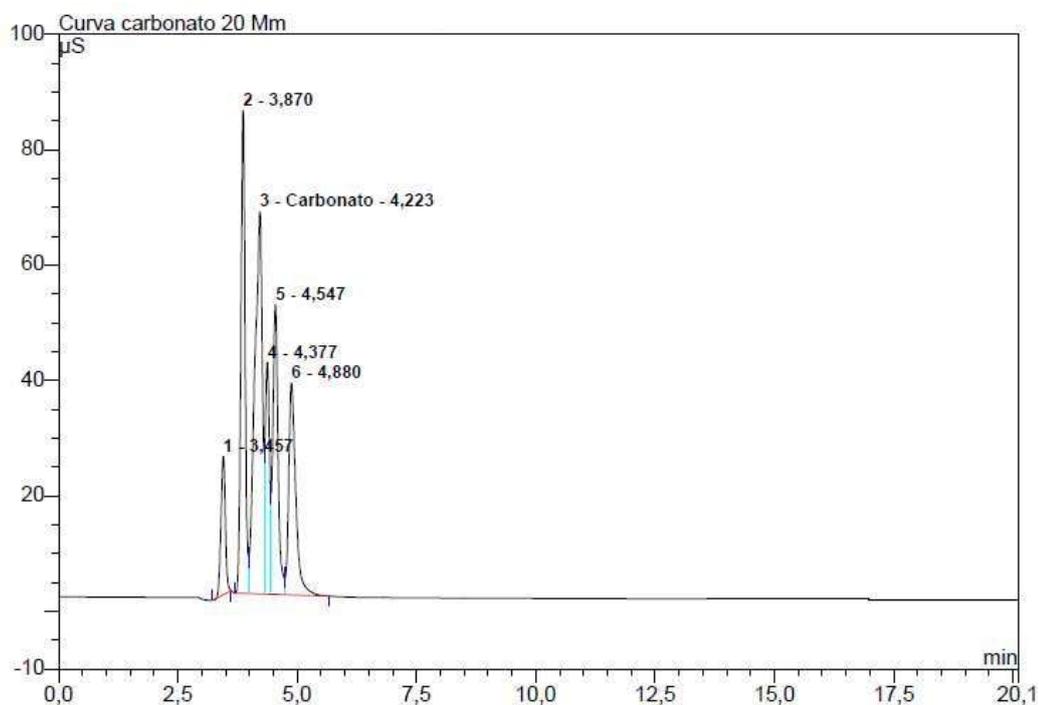


Figura 5.4. Corrida com padrão multi ânions nas condições utilizadas para detectar o íon  $\text{CO}_3^{2-}$ , com concentração do eluente a 20 mM, sendo o pico 2 correspondente ao íon  $\text{Cl}^-$ .

Avaliando a Figura 5.4, pode-se perceber que nessas condições houve coeluição dos íons presentes no padrão, tornando difícil a sua identificação. É possível notar que o tempo de retenção desses íons se dá de aproximadamente 3,4 a 4,9 minutos, coincidindo com o tempo de retenção encontrado para o íon  $\text{CO}_3^{2-}$ , que foi de aproximadamente 4,5 minutos (Figura 5.2). Apesar dos picos mal resolvidos, o tempo de retenção para o íon cloreto foi um pouco menor, em torno de 3,8 minutos. Mesmo com essa diferença entre eles poderá haver coeluição dos picos de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$  a depender da concentração dos analitos na amostra. Sendo assim, foram testadas outras condições com a redução da concentração do eluente, pois desta forma os picos tendem a apresentar uma melhor resolução, resultando em uma melhor separação entre eles (BENZO et al., 2002).

Considerando a coeluição apresentada pelos picos com a concentração do eluente em 20 mM de KOH, foram testadas outras concentrações, com a finalidade de obter uma melhor separação dos íons. Para isso, foram avaliadas as concentrações de 15 mM e 5 mM, utilizando tanto o padrão multiânions para verificar o tempo de retenção do íon cloreto, assim como o padrão de carbonato. As imagens 5.5 e 5.6 indicam, respectivamente, a corrida para o padrão multiânions e para o padrão de carbonato com a concentração de eluente em 15 mM.

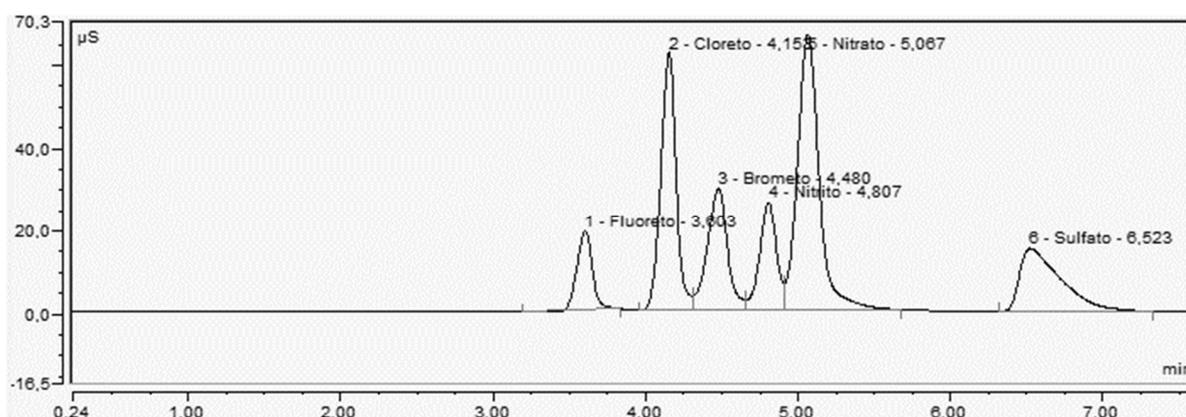


Figura 5.5. Corrida com padrão multiânions, na concentração de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , com concentração do eluente a 15 mM, sendo o pico 2 correspondente ao íon  $\text{Cl}^-$ .

Na Figura 5.5 observa-se que, com a redução da concentração do eluente, houve uma redução na coeluição dos íons, porém ainda não de maneira satisfatória. Comparando as Figuras 5.5 e 5.6 é possível verificar que o tempo de retenção do íon

cloreto ficou em torno de 4,2 minutos, enquanto o íon carbonato ficou em torno de 5,1 minutos.

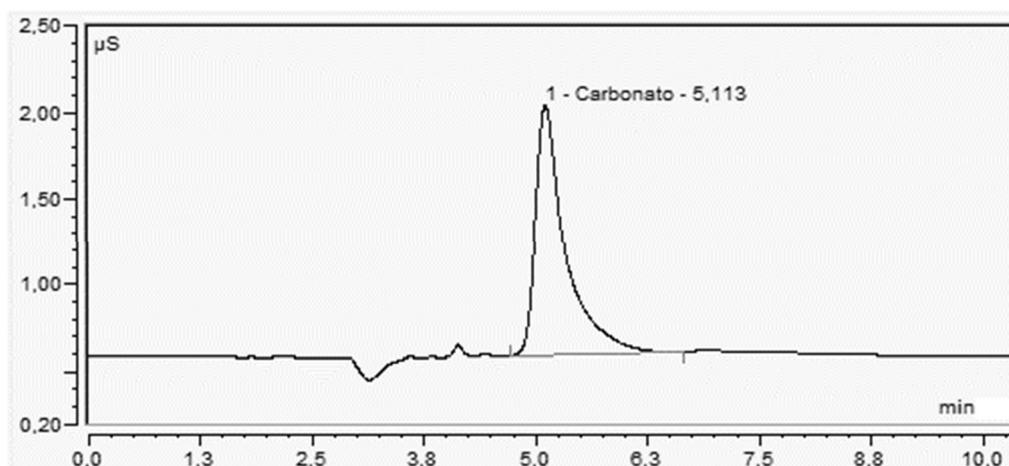


Figura 5.6. Cromatograma obtido para a análise de padrão  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{CO}_3^{2-}$ , com eluente na concentração de 15 mM.

Apesar da diferença entre eles, ainda é possível que haja coeluição em amostras com concentrações mais elevadas que contenham os dois íons, indicando que ainda é necessária uma otimização dos parâmetros para melhorar a separação entre eles.

Após essas constatações, foram realizados testes com a concentração do eluente a 5 mM, que podem ser observados nas Figuras 5.7 e 5.8.

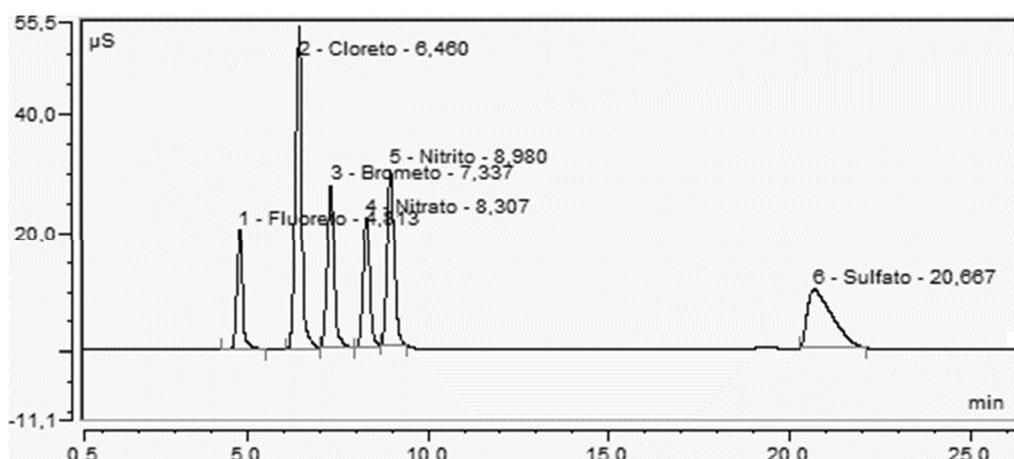


Figura 5.7. Cromatograma obtido para padrão multiânions  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , com eluente na concentração de 5 mM.

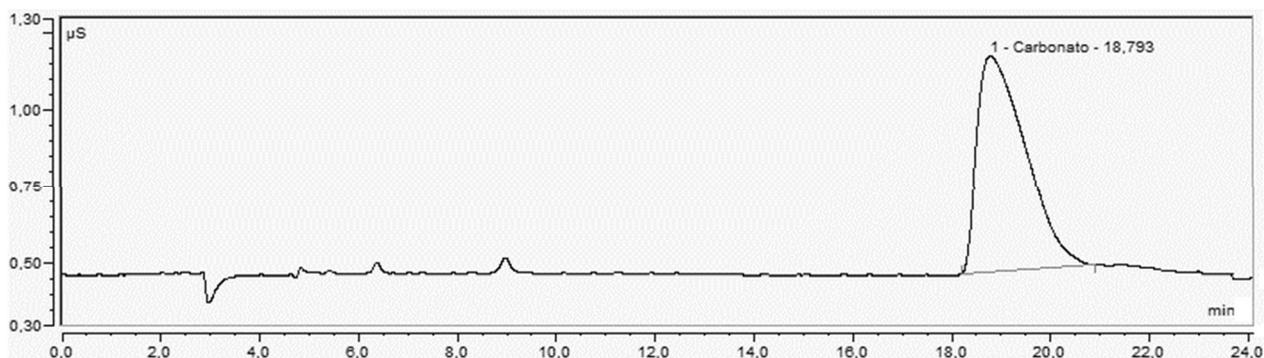


Figura 5.8. Cromatograma obtido para padrão de carbonato  $10 \text{ mg.L}^{-1}$ , com eluente na concentração de  $5 \text{ mM}$ .

Comparando os dois cromatogramas (Figura 5.7 e 5.8), percebe-se que com a concentração de  $5 \text{ mM}$  de KOH, houve uma boa separação dos picos do padrão multiânions, assim como os tempos de retenção dos íons cloreto e carbonato apresentaram uma maior diferença. O íon cloreto, correspondente ao pico 2 na Figura 5.7 apresentou tempo de retenção em torno de 6,5 minutos, enquanto o íon carbonato (Figura 5.8) apresentou um tempo de retenção de 18,7 minutos. Dessa forma, os dois íons apresentaram cerca de 12 minutos de diferença nos seus tempos de retenção, indicando que possivelmente não apresentariam coeluição quando analisados nestas condições. Entretanto, devido à proximidade do tempo de retenção do íon carbonato com o íon sulfato, indicado pelo pico 6 na Figura 5.7, não se pode descartar a possibilidade de coeluição entre essas duas espécies caso alguma delas se encontre em maior concentração em uma amostra.

Devido ao fato da amostra ASAF não apresentar íons  $\text{SO}_4^{2-}$  na sua composição, optou-se pela condição com o eluente a  $5 \text{ Mm}$  para dar prosseguimento aos testes. Após isto, se repetiu o mesmo teste para verificar o comportamento do íon  $\text{CO}_3^{2-}$  em diferentes concentrações na condição definida. Para isso, foi construída uma curva de calibração do analito em um intervalo de  $10 - 250 \text{ mg.L}^{-1}$  (Figura 5.9). O volume de injeção utilizado foi de  $25 \text{ }\mu\text{L}$  e a concentração do eluente KOH em  $5 \text{ mM}$  a um fluxo de  $0,250 \text{ mL.min}^{-1}$ . A curva de calibração obtida teve um ajuste quadrático e resultou em um  $R^2$  de 0,9957.

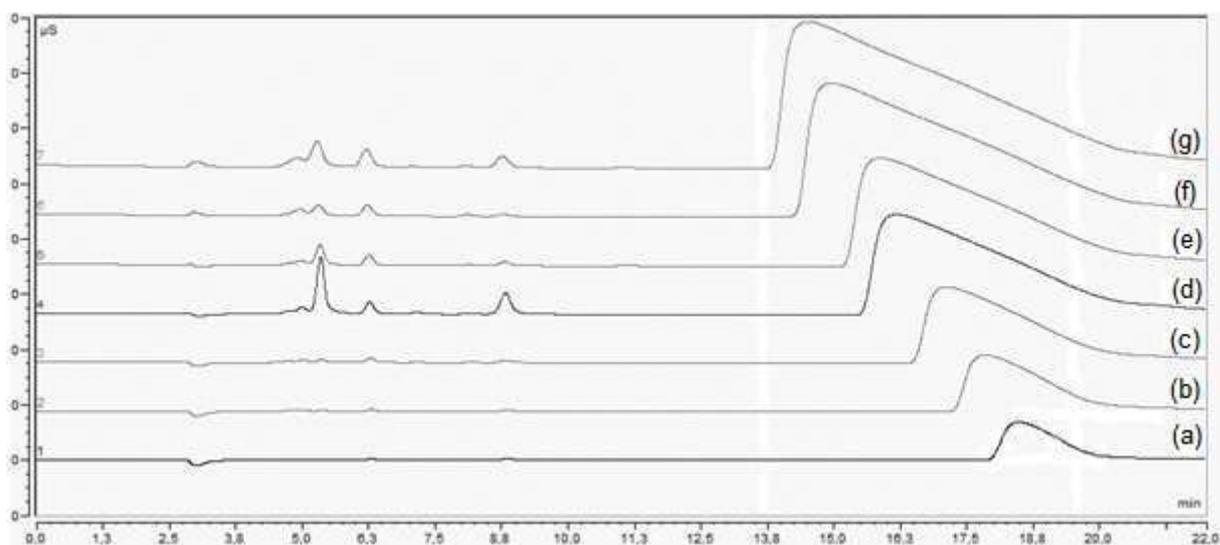


Figura 5.9. Perfil obtido para a curva de calibração do íon carbonato, com eluente na concentração de 5 mM, sendo os pontos a) 10 mg.L<sup>-1</sup>, (b) 25 mg.L<sup>-1</sup>, (c) 50 mg.L<sup>-1</sup>, (d) 100 mg.L<sup>-1</sup>, (e) 125 mg.L<sup>-1</sup>, (f) 200 mg.L<sup>-1</sup>, (g) 250 mg.L<sup>-1</sup>.

Diferente do perfil da curva obtido com o eluente a uma concentração de 20 mM (Figura 5.3), pode-se observar que com o eluente a uma concentração mais baixa (5 mM), conforme aumentava a concentração do padrão de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, menores eram os tempos de retenção dos picos e maior era a sua assimetria (POLESELLO et al., 2006; Stéfansson; Gunnarson; Giroud, 2007). Também se verifica a formação de cauda nos picos, que pode ser ocasionada pela conversão do íon CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> em HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> na coluna, devido a alterações de pH do eluente (POLESELLO et al., 2006) ou mesmo pela adsorção de H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> na membrana de troca iônica da supressora, seguido de uma dessorção gradual (NONOMURA, 2004).

### 5.3.2. Avaliação da remoção do teor de Cl<sup>-</sup> utilizando o cartucho *Dionex OnGuard II Ag*

Antes da etapa do preparo da amostra ASAF para análise de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> por cromatografia iônica, foi avaliado o potencial de remoção do íon Cl<sup>-</sup> com o cartucho *Dionex OnGuard II Ag* pela mesma técnica. Para isso, a amostra ASAF foi avaliada antes e depois de passar pela filtração com os cartuchos de prata. Para evitar sobrecarga do sistema cromatográfico devido à alta concentração de cloreto na

amostra, elas foram diluídas 1000x. Os resultados obtidos para a análise antes da filtração podem ser verificados na Tabela 5.5.

Tabela 5.5. Resultados da análise de determinação de  $\text{Cl}^-$  na amostra ASAF antes da filtração com os cartuchos *Dionex OnGuard II Ag*.

Amostra	Resultado diluição 1000x ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Concentração total $\text{Cl}^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Concentração média $\text{Cl}^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Desvio padrão
ASAF 1	40,753	40753,00	41020,33	521,24
ASAF 2	40,687	40687,00		
ASAF 3	41,621	41621,00		

Na sequência o teste pós-filtração foi conduzido em uma amostra, apenas para uma avaliação do potencial de redução do íon cloreto. Após a filtração da amostra ASAF com os cartuchos de prata, foi verificado um resultado de  $31,156 \text{ mg.L}^{-1}$  para a amostra 1000x diluída, sendo a sua concentração total de  $31156,00 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$ . Sendo assim, o cartucho removeu em torno de  $10000 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{Cl}^-$  da amostra ASAF, valor coerente com o manual do produto, que indica uma capacidade de filtração de até 23 mL de solução de NaCl 1% (THERMO FISHER SCIENTIFIC, 2017). Considerando a alta concentração de  $\text{Cl}^-$  na amostra ASAF (em torno de  $40.000 \text{ mg.L}^{-1}$ ), a filtração com apenas um cartucho ainda deixaria a amostra com altos teores deste íon. Devido a isso, se optou por realizar a filtração da amostra com uma diluição prévia da mesma, em um fator que manteve o íon  $\text{HCO}_3^-$  dentro da faixa de calibração definida e que reduziu o teor de  $\text{Cl}^-$  da amostra de forma que apenas uma etapa de filtração foi o suficiente para remover quase a totalidade destes íons. Este comportamento foi observado na execução das análises da amostra ASAF, cujo cromatograma apresentava apenas um pequeno pico do íon  $\text{Cl}^-$ , indicando que houve uma remoção significativa destes íons na etapa de preparo da amostra.

### 5.3.3. Avaliação dos brancos dos cartuchos *Dionex OnGuard II Ag*

Na mesma corrida utilizada para avaliar a remoção do teor de cloreto da amostra ASAF, foram avaliados também os brancos do processo de hidratação do cartucho *Dionex OnGuard II Ag*. A água ultrapura passada pelo cartucho para o procedimento de hidratação, conforme recomendado pelo manual, foi coletada e analisada. Na Figura 5.10 observa-se o cromatograma obtido do branco de lavagem do filtro.

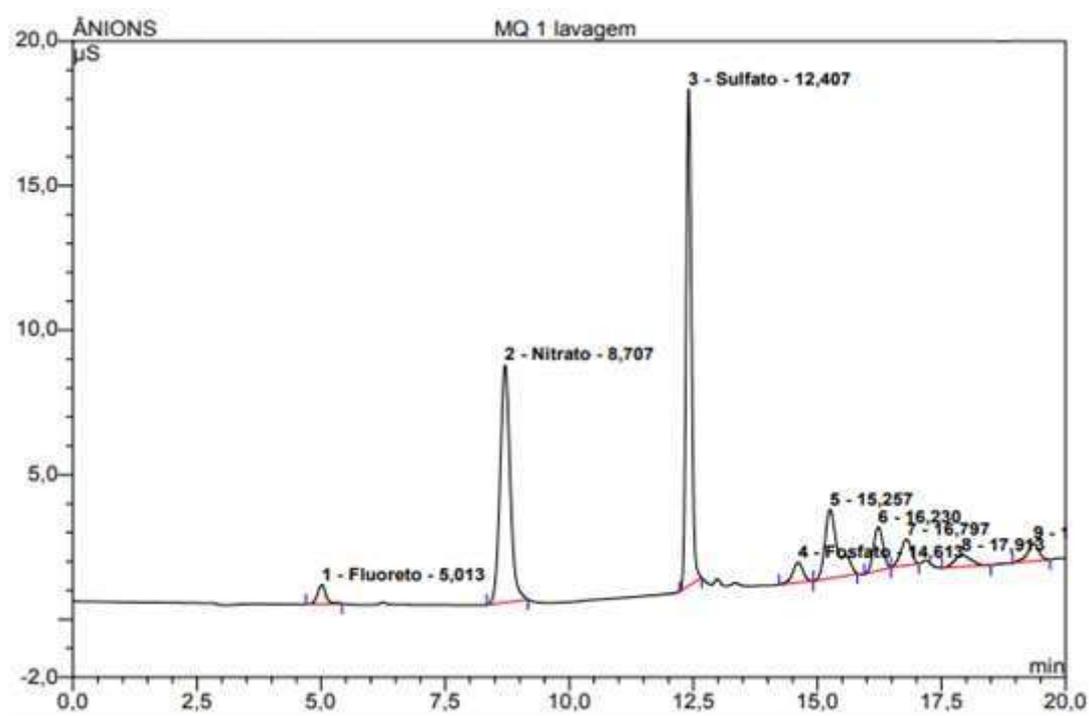


Figura 5.10. Cromatograma obtido após a análise da fração de água ultrapura coletada após o primeiro procedimento de preparo do cartucho.

Foram encontrados cerca de 9 picos na análise, sendo que destes foram identificados os ânions fluoreto, nitrato, sulfato e fosfato. O restante se tratava de picos que não foram identificados pelo equipamento. Considerando o resultado obtido, foram conduzidas mais três etapas de lavagem no cartucho, para verificar se ocorreria a redução ou mesmo eliminação destas espécies. A Figura 5.11 representa o cromatograma obtido para a análise da água da segunda etapa de lavagem. A partir do cromatograma obtido, pode-se verificar que com duas etapas de lavagem houve

uma redução considerável de contaminantes provenientes do cartucho, sendo possível apenas detectar os íons nitrato e sulfato.

Os cromatogramas obtidos para a terceira e quarta etapa de lavagem apresentaram um perfil muito semelhante ao da Figura 5.11. Houve apenas uma pequena variação nas suas concentrações, que podem ser verificadas na Tabela 5.6.

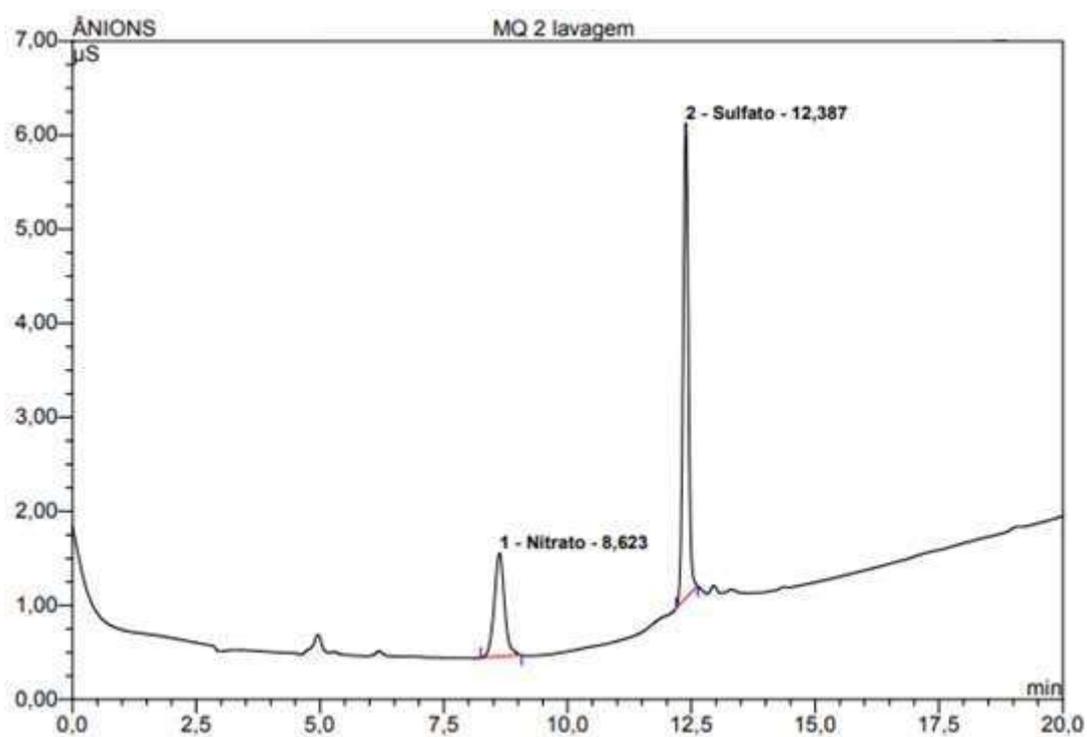


Figura 5.11. Cromatograma obtido após a análise da fração de água ultrapura coletada após o segundo procedimento de preparo do cartucho.

Tabela 5.6. Concentração aproximada dos íons detectados em cada uma das etapas de lavagem do cartucho.

Ânions	Concentração (mg.L <sup>-1</sup> )			
	1ª Lavagem	2ª Lavagem	3ª Lavagem	4ª Lavagem
F <sup>-</sup>	0,080	Não detectado	Não detectado	Não detectado
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	2,783	0,380	0,856	2,471
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,551	0,736	0,801	0,654
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	0,447	Não detectado	Não detectado	Não detectado

A partir dos resultados obtidos, se verificam variações na concentração do íon nitrato entre as etapas de lavagem. Este comportamento pode ter ocorrido em função de possíveis contaminações ou interações da resina que constitui o cartucho de prata com a água utilizada para lavagem. Porém, como o íon nitrato não representa um problema em relação a coeluição ou interação com o íon carbonato, não se investigou mais a fundo essa variação na concentração do mesmo entre as etapas de lavagem. Considerando que houve pouca variação da segunda para a terceira e quarta etapa de lavagem, definiu-se que o procedimento de lavagem do cartucho iria ser feito com 30 mL de água ultrapura antes da filtração da amostra ASAF.

#### 5.3.4. Preparo da amostra ASAF para análise de $\text{CO}_3^{2-}$ por cromatografia iônica

A partir dos resultados obtidos com o teste da remoção de cloreto da amostra ASAF, após filtração com o cartucho *Dionex OnGuard Ag II*, pôde-se definir a forma mais adequada de prepará-la para a análise de  $\text{CO}_3^{2-}$  por cromatografia iônica. Para isso, foram considerados os resultados da amostra ASAF gerados até então, sendo eles o teor de  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$ , obtidos por cromatografia iônica e titulação potenciométrica, respectivamente.

Tabela 5.7. Estimativa dos valores dos íons  $\text{Cl}^-$  e  $\text{HCO}_3^-$  na amostra ASAF após diluição de 5x. Valores calculados com base nos resultados obtidos para estes íons pelas técnicas de cromatografia iônica e titulação potenciométrica.

Íons analisados	Concentração amostra ASAF ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Técnica de análise utilizada	Concentração aproximada após diluição de 5x ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
$\text{Cl}^-$	41020,33 ± 521,24	Cromatografia iônica	8204,07
$\text{HCO}_3^-$	115,96 ± 1,06	Titulação potenciométrica	23,19

Conforme a Tabela 5.7. e o resultado do teste descrito em 5.5.3., diluindo a amostra ASAF 5x, seria possível fazer apenas um procedimento de filtração com os

cartuchos *Dionex OnGuard II Ag*, para remoção total do teor de  $\text{Cl}^-$  da amostra. Desta forma, o modo de preparo da amostra para análise ocorreu conforme o esquematizado na Figura 5.12.

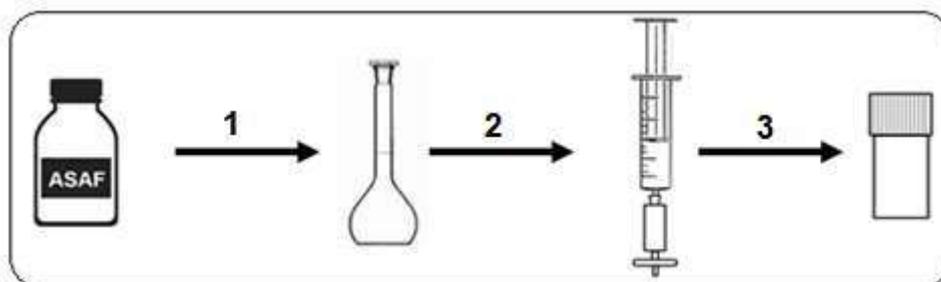


Figura 5.12. Preparo da amostra ASAF para análise de  $\text{CO}_3^{2-}$  por cromatografia iônica. Sendo: (1) diluição da amostra 5x, (2) preparo do cartucho de Ag para a filtração (com o cartucho Dionex OnGuard II Ag + filtro de seringa de PVDF 0,22  $\mu\text{m}$ ) e (3) coleta da amostra filtrada, para análise.

#### 5.4. Análise de $\text{CO}_3^{2-}$ pelo sistema de cromatografia de troca iônica

Após a definição da condição que seria utilizada para a análise do íon carbonato, foi construída a curva de calibração. Para isso, foram utilizados 6 pontos, que variaram de 5 a 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , sendo eles: 5, 10, 20, 25, 40 e 50  $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . O perfil obtido pode ser visualizado na Figura 5.13.

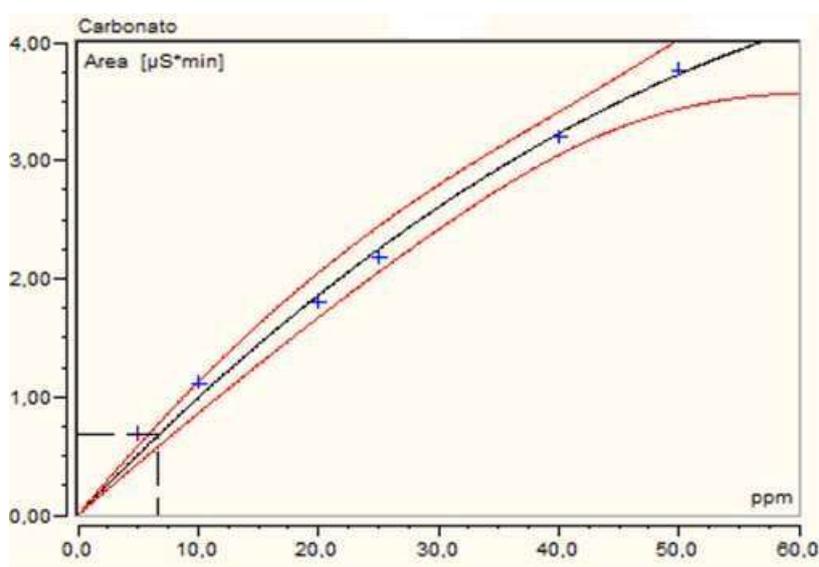


Figura 5.13. Perfil obtido para a curva de calibração do íon  $\text{CO}_3^{2-}$  por cromatografia iônica, com eluente a uma concentração de 5 mM, sendo a sua equação  $y = 0,2928 + 0,0816x - 0,0002x^2$ .

A curva de calibração apresentou um comportamento quadrático e um coeficiente de correlação de 0,9921. A corrida foi realizada em modo isocrático, com o eluente KOH a 5 mM, a um fluxo de 0,250 mL/min e um volume de injeção de 25  $\mu$ L.

Para dar continuidade a análise da amostra ASAF, uma nova amostra de água de formação foi sintetizada e a análise do teor de alcalinidade por titulação potenciométrica foi realizada, conforme Tabela 5.8, para que o seu resultado fosse utilizado como padrão para a análise por cromatografia iônica.

Tabela 5.8. Resultados obtidos para análise por titulação potenciométrica da amostra ASAF, bem como suas médias e desvios padrão.

<b>Amostra</b>	<b>pH<sub>inicial</sub></b>	<b>Volume 2 (mL)</b>	<b>pH<sub>final</sub></b>	<b>HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> (mg.L<sup>-1</sup>)</b>
<b>ASAF 1</b>	7,44	4,38	4,47	116,49
<b>ASAF 2</b>	7,45	4,30	4,43	114,36
<b>ASAF 3</b>	7,44	4,26	4,50	113,30
<b>Médias</b>	7,44 $\pm$ 0,006	4,31 $\pm$ 0,06	4,47 $\pm$ 0,04	114,72 $\pm$ 1,63

Após a realização da análise de titulação potenciométrica da amostra ASAF, uma nova alíquota foi retirada e preparada para a análise por cromatografia iônica. Para isso, inicialmente os filtros *Dionex OnGuard II Ag* foram inicialmente lavados com 30 mL de água ultrapura. Após isso, a amostra ASAF foi diluída cinco vezes, em balão volumétrico de 10 mL, com água ultrapura. Todo o volume da amostra diluída foi coletado em uma seringa de 10 mL, sendo que os primeiros 6 mL que passaram pelo cartucho foram descartados, enquanto os 4 mL restantes da amostra foram coletados e analisados por cromatografia iônica. Os resultados obtidos para esta análise estão compilados na Tabela 5.9 e o cromatograma resultante de uma das replicatas das amostras analisadas pode ser visualizado na Figura 5.14.

Tabela 5.9. Resultados obtidos na análise de  $\text{CO}_3^{2-}$  da amostra ASAF por cromatografia iônica, bem como sua média e desvio padrão.

Amostra	Concentração $\text{CO}_3^{2-}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Média $\text{CO}_3^{2-}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Desvio Padrão
ASAF 1	50,93	50,31	1,41
ASAF 2	51,30		
ASAF 3	48,69		

Para fins de comparação entre os resultados das duas técnicas, os valores obtidos pela cromatografia iônica, na forma de carbonato (Tabela 5.9), foram convertidos a bicarbonato através da relação entre as massas molares das espécies envolvidas. Desta forma, pela cromatografia iônica o resultado obtido foi de 51,15 mg.L<sup>-1</sup> de  $\text{HCO}_3^-$ . Observando-se o a concentração de  $\text{HCO}_3^-$  (114,72 mg.L<sup>-1</sup>) da Tabela 5.8 obtidos pela titulação potenciométrica, verifica-se que o resultado da cromatografia iônica se encontra abaixo do valor esperado. Sendo assim, uma série de testes, descritos a seguir, foram realizados a fim de avaliar o que pode ter ocasionado essa baixa recuperação do íon carbonato na análise.

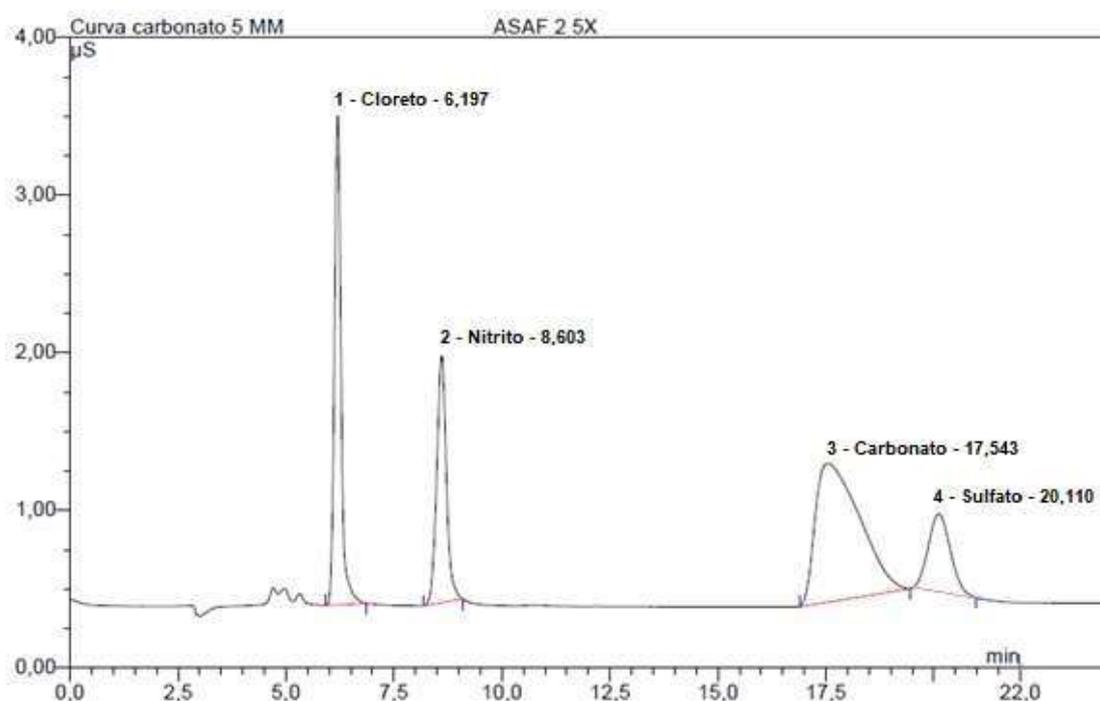


Figura 5.14. Cromatograma obtido na análise de uma das replicatas da amostra ASAF 5x diluída, na qual os picos correspondem a (1) cloreto, (2) nitrito, (3) carbonato e (4) sulfato.

### 5.4.1. Avaliação da etapa de preparo da amostra

Com a finalidade de avaliar mais a fundo uma possível interação do cartucho *Dionex OnGuard II Ag* com os íons bicarbonato presentes na amostra ASAF, foram realizados alguns testes, descritos nos itens a seguir.

#### 5.4.1.1. Avaliação do pH da amostra ASAF pré- e pós filtração

Inicialmente, foi avaliado o pH da amostra ASAF antes e depois de passar pelo processo de filtração com o cartucho *Dionex OnGuard II Ag* + filtro de seringa PVDF 0,22  $\mu\text{m}$ . Essa avaliação foi realizada com o intuito de verificar se possíveis compostos iônicos presentes na resina do cartucho podem se solubilizar e alterar o pH da solução ou interagir com o íon bicarbonato presente na amostra. Como a amostra é diluída 5 vezes antes da sua filtração por esse sistema, o seu pH inicial foi determinado desta forma. O resultado da determinação de pH da amostra ASAF cinco vezes diluída antes e depois da filtração está demonstrado na Tabela 5.10.

Tabela 5.10. Resultados da determinação de pH da amostra ASAF antes e depois do preparo da amostra para análise por cromatografia iônica.

pH antes da filtração	pH depois da filtração
7,38	5,91

A partir do resultado da avaliação do pH, pode-se perceber que houve uma redução de mais de uma unidade de pH da amostra ASAF, indicando que ocorreu algum tipo de alteração na sua composição após esta passar pelo sistema de filtração. Para melhor avaliar o que poderia ter causado essa diferença, foram realizados outros três testes, sendo eles: titulação potenciométrica da amostra ASAF filtrada apenas com filtro de seringa 0,22  $\mu\text{m}$ , para verificar se não houve retenção do analito no filtro. Também foram realizadas análises da resina do filtro *Dionex OnGuard II Ag* por

espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e difratometria de raio-x (DRX) antes e depois da filtração, para avaliar se não houve precipitação de sais de carbonato na resina durante o processo de filtração.

#### 5.4.1.2. Análise da amostra ASAF filtrada com membrana 0,22 $\mu\text{m}$

Para a realização deste teste, a amostra ASAF foi filtrada com um filtro de seringa com membrana de PVDF de 0,22  $\mu\text{m}$  e teve o seu teor de alcalinidade determinado de acordo com a norma ASTM D3875-03. Os resultados obtidos podem ser visualizados na Tabela 5.11.

Quando comparadas os resultados pré- e pós-filtração, observa-se uma diferença de -0,62% pós filtração em relação ao obtido na amostra pré-filtração, indicando que esta etapa do preparo pouco interfere no resultado da análise da amostra ASAF.

Tabela 5.11. Valores obtidos na análise de titulação potenciométrica das amostras ASAF pré filtração e ASAF pós filtração filtro de seringa de 0,22  $\mu\text{m}$ , realizadas em triplicata, bem como as suas médias e desvios padrão.

Amostra	
ASAF pré-filtração	ASAF pós-filtração
Concentração $\text{HCO}_3^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	
$114,72 \pm 1,63$	$114,01 \pm 1,71$

#### 5.4.1.3. Análise por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

A análise de espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) realizada na resina do cartucho *Dionex OnGuard II Ag*, pré- e pós-filtração, pode ser verificada na Figura 5.15.

A partir dos espectros gerados na análise, que pode ser visualizado na Figura 5.15, pode-se verificar que não há indícios da precipitação ou retenção de sais de

carbonato na resina do filtro. Os sinais característicos para o carbonato de cálcio padrão, na forma de picos agudos em 712, 876 e 1421  $\text{cm}^{-1}$  não são observados. Na Figura 5.16 pode-se observar um espectro de carbonato de cálcio padrão, com os picos característicos citados, facilmente identificáveis. Diante dos espectros obtidos a partir da análise da resina, pode-se verificar que não há indício da precipitação destas espécies. Entretanto, caso os compostos formados estejam em baixas concentrações, os mesmos podem não ter sido detectados devido a questões relacionadas com a sensibilidade da técnica.

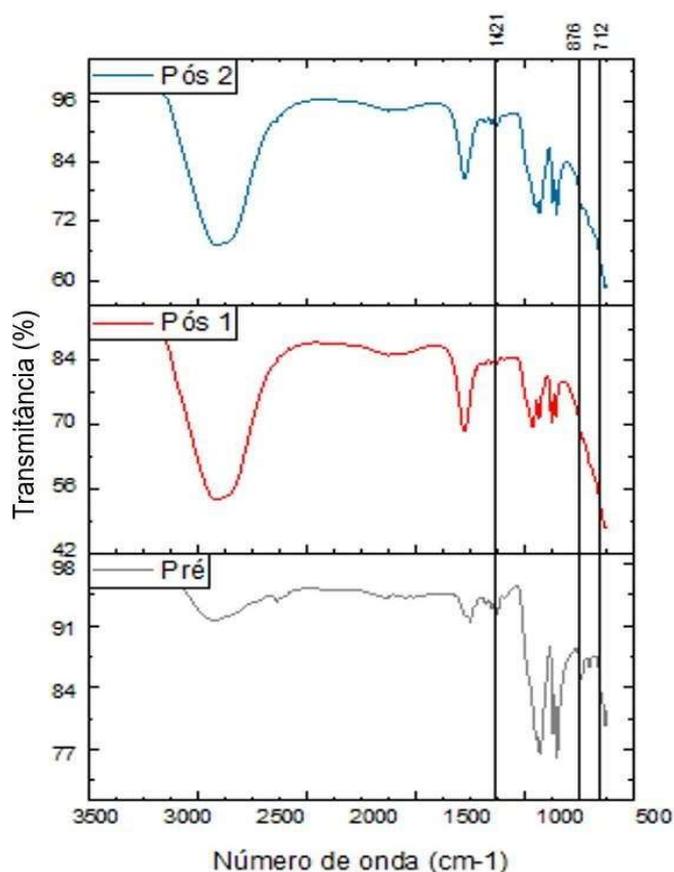


Figura 5.15. Espectros obtidos na análise de FTIR para a resina pré filtração (espectro em cinza) e pós filtração (espectros em vermelho e azul), nos quais as bandas indicadas correspondem aos comprimentos de onda característicos de  $\text{CaCO}_3$ , sendo eles 712, 876 e 1421  $\text{cm}^{-1}$ .

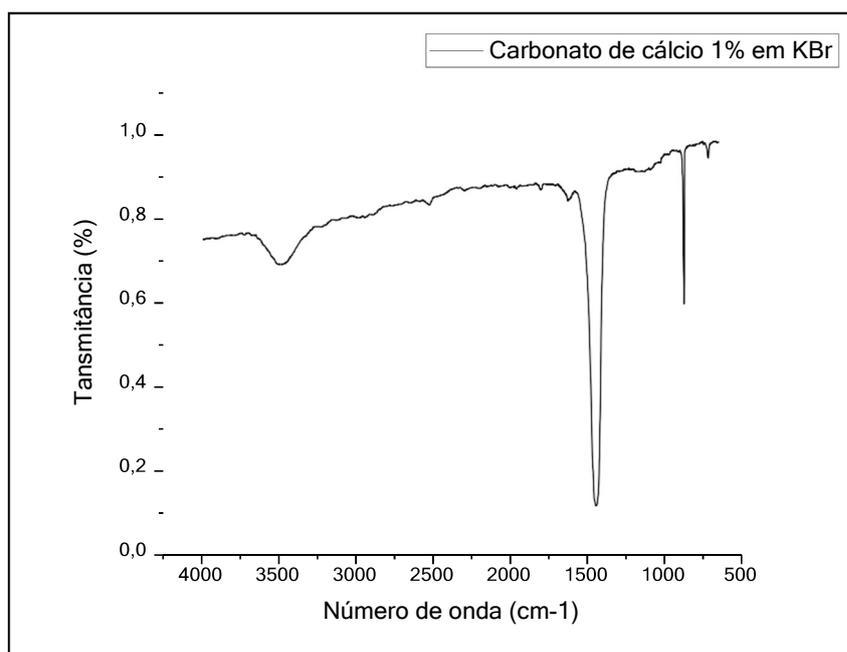


Figura 5.16. Espectro padrão de carbonato (NIST Chemistry webBook, 2018).

#### 5.4.1.4. Análise por difratometria de raio-x

Nas Figuras 5.17 e 5.18 pode-se visualizar os difratogramas obtidos para a análise da resina do cartucho *Dionex OnGuard II Ag* pré- e pós-filtração, respectivamente. Na Figura 5.17 observou-se um material de característica amorfa, com baixa intensidade e picos pouco definidos.

Comparando as Figuras 5.17 e 5.18, verifica-se que ocorreram mudanças no perfil do difratograma obtido, entretanto, os picos identificados na resina pós-filtração são compatíveis com AgCl, que corresponde ao mecanismo de precipitação do cartucho para a remoção de íons Cl<sup>-</sup> da amostra. Além destes picos identificados, não houve nenhuma outra correspondência que fosse compatível com a formação de fases cristalinas com carbonato ou bicarbonato, sendo assim, não se pode afirmar que houve interferência do cartucho por esta razão. Porém, ainda pode-se levantar a possibilidade de que os íons HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> possam ter interagido com os elementos amorfos da resina e por este fato não geraram nenhum pico detectável pela análise de DRX.

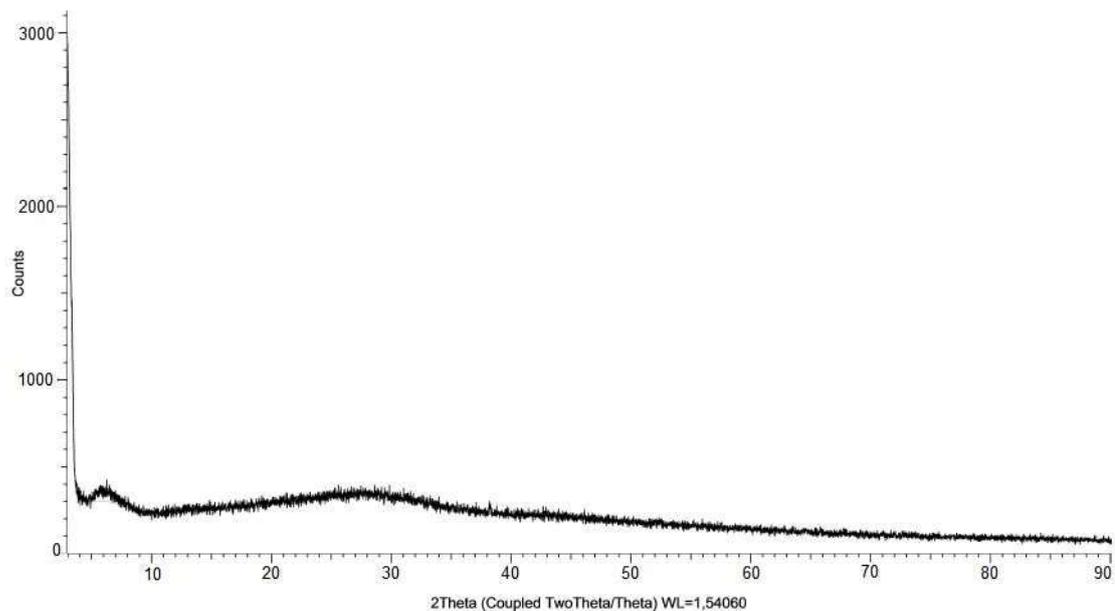


Figura 5.17. Difratoograma obtido para a resina antes do procedimento de filtração.

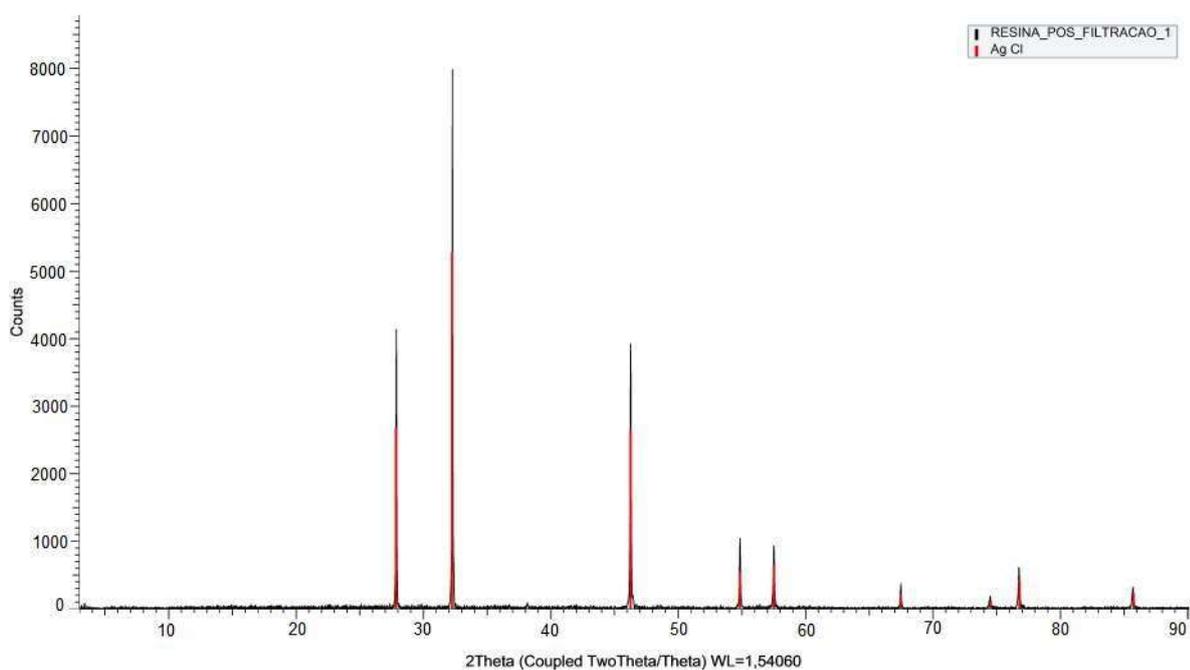


Figura 5.18. Difratoograma obtido para a análise da resina pós filtração.

#### 5.4.1.5. Análise de uma amostra sintética de bicarbonato

Considerando as diferenças nos resultados obtidos, foi realizado um teste com as mesmas etapas de preparo da amostra ASAF, porém em uma solução sintética de

bicarbonato com concentração teórica de  $123 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{HCO}_3^-$ . Inicialmente esta amostra, nomeada como ASB2, foi analisada por titulação potenciométrica e por cromatografia iônica. Na titulação potenciométrica se obteve um valor de  $120,87 \pm 0,30 \text{ mg.L}^{-1}$  de  $\text{HCO}_3^-$ . Após isto, a amostra foi preparada de duas formas, para verificar se a ordem de preparo da mesma poderia interferir nos resultados. O esquema de preparo da amostra ASB2 para análise pode ser verificado na Figura 5.19 e os resultados destas análises podem ser verificados na Tabela 5.12.

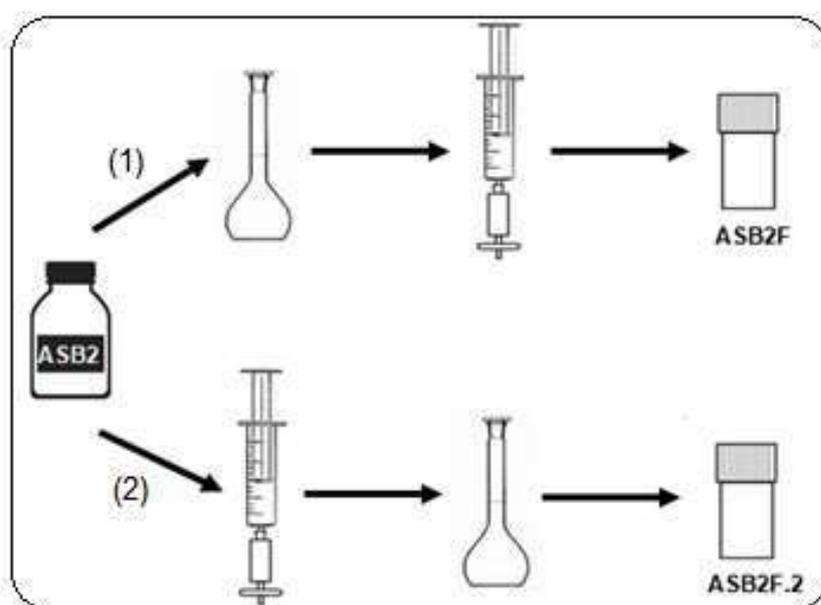


Figura 5.19. Esquema de preparo da amostra ASB2, sendo (1) diluída 5x e filtrada com cartuchos de prata (ASB2F) e (2) filtrada pura no cartucho de prata, seguida de diluição 5x (ASB2F.2).

Tabela 5.12. Resultados obtidos na análise de  $\text{CO}_3^{2-}$  por cromatografia iônica da amostra ASB2, ASB2F e ASB2F.2.

Amostra	Concentração média $\text{CO}_3^{2-}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Desvio padrão
ASB2	90,83	0,56
ASB2F	49,18	4,95
ASB2F.2	67,56	1,12

Pode-se verificar que, independentemente da ordem de preparo da amostra, após a filtração com os cartuchos de Ag há uma redução significativa na recuperação

do teor de  $\text{CO}_3^{2-}$ , quando comparado com a análise da amostra ASB2 apenas diluída. Considerando que, inicialmente, quando foi realizado o teste de uma possível interferência do cartucho de Ag nos íons bicarbonato, por titulação potenciométrica (conforme descrito no item 5.1), se obteve uma recuperação de 95,49%, levantou-se a hipótese da amostra sofrer uma diluição ao passar pelo cartucho. Como na titulação potenciométrica são necessários 50 mL de amostra para cada replicata, esse foi o volume filtrado pelo cartucho para a execução do teste. Sendo assim, foi avaliado se seria necessário ambientar o cartucho com um volume maior de amostra do que o sugerido pelo manual do produto (6 mL).

O resultado obtido para a análise de  $\text{CO}_3^{2-}$  para a amostra ASB2 apenas diluída, assim como os obtidos para os testes de filtração das suas diferentes formas de preparo podem ser visualizados nas Tabelas 5.13 e 5.14, respectivamente.

Tabela 5.13. Resultado obtido para a análise de  $\text{CO}_3^{2-}$  da amostra ASB2, apenas diluída, por cromatografia iônica.

Amostra	pH amostra 5x diluída	Concentração média $\text{CO}_3^{2-}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Desvio padrão
ASB2	7,64	92,82	0,33

Tabela 5.14. Resultados obtidos para a análise de  $\text{CO}_3^{2-}$  nas amostras ASB2F e ASB2F.2, bem como o volume de amostra utilizado para lavagem e o pH correspondente em cada etapa de preparo.

Amostra	Etapa de lavagem	Volume de amostra utilizado para lavagem (mL)	pH após o preparo	Concentração média $\text{CO}_3^{2-}$ (mg.L <sup>-1</sup> )	Desvio padrão
ASB2F	1	6	5,95	55,58	1,64
	2	12	5,84	54,55	2,15
	3	18	5,97	55,51	1,06
ASB2F.2	1	6	5,65	56,38	2,52
	2	12	5,64	54,05	2,27
	3	18	6,12	63,94	2,00

Considerando os dados das Tabelas 5.13 e 5.14, é possível verificar que houve uma mudança no pH da amostra ASB2 em relação a este mesmo parâmetro determinado nas amostras ASB2F e ASB2F.2. Essa redução de pH observada, também se reflete nos resultados do íon  $\text{CO}_3^{2-}$  analisados após o preparo da amostra com os cartuchos *Dionex OnGuard II Ag*. Além da baixa recuperação do analito de interesse após a filtração da amostra, também se verifica que não houve uma mudança significativa na concentração do íon  $\text{CO}_3^{2-}$  com mais de uma etapa de lavagem quando a amostra é primeiramente diluída e depois filtrada. Porém, quando se modifica esta ordem de preparo, ou seja, a amostra é primeiro tratada com o cartucho de prata e depois diluída, verificou-se que na terceira lavagem o pH medido foi um pouco maior que os anteriores e isso refletiu na concentração do íon  $\text{CO}_3^{2-}$  recuperada, que também foi maior.

Avaliando-se os testes realizados com as amostras preparadas das duas formas, pode-se supor que a diferença obtida nos resultados não se trata de um efeito de diluição da amostra pelo cartucho. Ayushi; Kumar; Reddy (2011), utilizaram os cartuchos *Dionex OnGuard II Ag* para a remoção de iodeto para a análise de impurezas aniônicas em nível de traço na forma de  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$  em iodeto de céσιο. Utilizando do preparo recomendado pelo fabricante os autores não relataram problemas relacionados a diluição das amostras. A partir disso, pode-se levantar a hipótese de que ocorre uma interação da resina com os íons  $\text{HCO}_3^-$  e que esta interação vai reduzindo a medida em que o filtro vai atingindo a sua saturação com estes íons. Esta hipótese pode ser considerada principalmente pelo fato de que se verifica uma recuperação maior após a terceira lavagem do filtro com a amostra pura, porém quando feitos os mesmos processos para a amostra diluída - logo, menos concentrada - antes da filtração, não se percebe diferença nos resultados após 3 lavagens.

Apesar de ter sido observado um aumento da recuperação do analito na amostra ASB2F.2 após a terceira lavagem do cartucho, os testes não prosseguiram para verificar se com mais etapas de lavagem se atingiria, ao menos, a concentração da amostra ASB2 (Tabela 5.13). Como um dos intuitos da utilização da cromatografia iônica é justamente a redução do volume de amostra utilizada na análise, não seria adequada uma etapa de preparo que necessitasse de um volume similar ao utilizado pela titulação potenciométrica.

#### 5.4.1.6. Avaliação da contaminação por CO<sub>2</sub> atmosférico

Após a construção da curva de calibração, foram analisadas três amostras de água ultrapura, na forma de brancos, que apresentaram uma concentração de  $1,16 \pm 0,06 \text{ mg.L}^{-1}$  de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Subsequentemente, outras três amostras de água ultrapura foram expostas, em vials abertos por 8 horas, as condições ambientais do laboratório onde ocorre o preparo das amostras. Posteriormente, foram analisadas para verificar se ocorreria contaminação nas amostras pelo CO<sub>2</sub> atmosférico. As amostras expostas ao ambiente apresentaram uma concentração de  $1,40 \pm 0,02 \text{ mg.L}^{-1}$  de CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Foi possível observar um pequeno aumento na concentração do íon CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, possivelmente causado pela exposição ambiental, contudo, este valor não seria significativo quando em relação a amostras mais concentradas.

### 5.5. Comparação dos resultados obtidos entre as técnicas

Os dados obtidos a partir das análises pelas técnicas de cromatografia iônica e espectrofotometria do UV-Visível foram comparados com os resultados obtidos na análise pela técnica de titulação potenciométrica, devido ao fato de esta ser realizada conforme a norma ASTM D3875-03 (portanto a referência para comparação dos resultados obtidos pelas duas técnicas citadas inicialmente). De acordo com o DOC-CGCRE-008, a comparação com um método de referência avalia o grau de proximidade dos resultados obtidos entre os dois métodos, avaliando a exatidão do método em desenvolvimento em relação ao método de referência (INMETRO, 2016).

#### 5.5.1. Comparativo entre titulação potenciométrica e espectrofotometria do UV-visível

Os resultados obtidos para análise de alcalinidade da amostra ASAF pelas técnicas de titulação potenciométrica e espectrofotometria do UV-visível podem ser visualizados na Tabela 5.15.

Tabela 5.15. Resultados obtidos para a determinação do teor de alcalinidade na amostra ASAF pelas técnicas de titulação potenciométrica, de acordo com a norma ASTM D3875-03 e por espectrofotometria no UV-visível.

Amostra	Alcalinidade (mg.L <sup>-1</sup> de HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> )	
	Metodologia utilizada para análise	
	Titulação potenciométrica	Espectrofotometria do UV-Vis
ASAF	115,96 ± 1,06	98,50 ± 5,00

Comparando os resultados obtidos entre as técnicas, observa-se que a concentração obtida pelo método espectrofotométrico representa um valor de 84,95% em relação ao valor obtido pela metodologia padrão. A temperatura e a salinidade das amostras são fatores que podem afetar a exatidão da determinação de alcalinidade por métodos colorimétricos (OKAMURA; KIMOTO; KIMOTO, 2010). As características de absorvância do indicador azul de bromofenol são fortemente influenciadas por mudanças de temperatura, nas quais as formas ácidas (HA<sup>-</sup>) e básicas (A<sup>2-</sup>) demonstraram um aumento da taxa de absorvância das amostras com a redução da temperatura (NAND; ELWOOD, 2018). Entretanto, a influência da salinidade quando avaliada por Nand; Elwood (2018) demonstrou afetar minimamente a taxa de absorvância do indicador. Além disso, na metodologia adotada, se utilizou de uma solução de NaCl 0,7 M como diluente para o preparo de indicador, amostras e padrões, sendo que esta atua como uma espécie de tampão de força iônica, reduzindo os possíveis efeitos da salinidade na análise (SARAZIN; MICHARD; PREVOT, 1999).

Considerando que a temperatura não foi um fator controlado durante as análises, mais testes teriam que ser realizados, visando avaliar a influência deste parâmetro no resultado das amostras. Contudo, a recuperação apresentada pelo método colorimétrico em relação ao método titulométrico segue sendo uma opção em situações que se dispõe de pouco volume de amostra para análise e fornece um valor aproximado de alcalinidade para amostras que apresentam uma matriz altamente salina.

### 5.5.2. Comparativo entre titulação potenciométrica e cromatografia iônica

Os resultados obtidos para a análise das amostras ASAF e ASB2, pelas técnicas de titulação potenciométrica e cromatografia iônica podem ser visualizados na Tabela 5.16. Para fins de comparação dos dados entre as técnicas, o resultado obtido pela cromatografia iônica, em  $\text{mg.L}^{-1}$  de carbonato, foi convertido para bicarbonato, através da relação entre as massas molares das duas espécies.

Devido ao pH básico apresentado pelo eluente KOH, utilizado no sistema de cromatografia de troca iônica, era esperado que o resultado obtido fosse semelhante ao obtido por titulação potenciométrica devido a conversão de todas as formas de carbono inorgânico contido na amostra para a forma de íons carbonato (POLESELLO et al., 2006).

Tabela 5.16. Resultados obtidos para as amostras ASAF e ASB2 pelas técnicas de titulação potenciométrica e cromatografia iônica.

Amostra	Concentração teórica $\text{HCO}_3^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Metodologia utilizada para análise de alcalinidade		
		Titulação potenciométrica	Cromatografia iônica	Valores calculados a partir da cromatografia iônica
		$\text{HCO}_3^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\text{CO}_3^{2-}$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	$\text{HCO}_3^-$ ( $\text{mg.L}^{-1}$ )
ASAF	123,00	$114,72 \pm 1,63$	$50,31 \pm 1,41$	$51,15 \pm 1,43$
ASB2		$120,87 \pm 0,30$	$90,83 \pm 0,56$	$92,34 \pm 0,57$

Entretanto, quando comparados os resultados obtidos pelas duas metodologias, verifica-se que em relação a titulação potenciométrica, a concentração do íon  $\text{HCO}_3^-$ , obtido pela cromatografia iônica para a amostra ASAF apresentou uma concentração 55,41% menor ( $51,15 \pm 1,43$ ), enquanto a amostra ASB2 teve uma recuperação 23,61% menor ( $92,34 \pm 0,57$ ). Isto pode ser explicado pelo fato desta amostra ter passado pelo processo de filtração com os cartuchos *Dionex OnGuard II Ag*, pois nos testes realizados foi possível perceber que parte da baixa recuperação do analito de interesse pela cromatografia iônica se devia a este processo de preparo.

Entretanto, quando se comparam os resultados das técnicas para a amostra ASB2, que consiste apenas em uma solução com íons  $\text{HCO}_3^-$ , também se verifica uma expressiva diferença entre eles. A partir desta diferença observada, foi realizada a diluição a  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  e posterior análise por cromatografia iônica de dois padrões monoelementares (SpecSol,  $1000 \text{ mg.L}^{-1}$ ), um de  $\text{CO}_3^{2-}$  e outro de  $\text{HCO}_3^-$ , cujos resultados constam na Tabela 5.17.

Tabela 5.17. Resultados obtidos por cromatografia iônica para padrões de  $\text{CO}_3^{2-}$  e  $\text{HCO}_3^-$ , ambos com concentração de  $20 \text{ mg.L}^{-1}$ , bem como a concentração real de  $\text{HCO}_3^-$  calculada a partir da resposta deste padrão obtida na forma de  $\text{CO}_3^{2-}$  pelo sistema de troca iônica.

Padrão $20 \text{ mg.L}^{-1}$		
$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{HCO}_3^-$ (Na forma de $\text{CO}_3^{2-}$ )	$\text{HCO}_3^-$ calculado
20,484	15,406	15,663

Avaliando a recuperação dos padrões, pode-se perceber que a resposta obtida para o padrão de carbonato está dentro do esperado, enquanto a concentração de bicarbonato obtida foi 23,54% menor que a esperada, similar a recuperação observada na amostra ASB2. Esta diferença observada entre os padrões dos dois íons sugere que a quantificação depende da espécie que está sendo avaliada, como também dão indícios de que as condições de análise utilizadas não promoveram uma total conversão do íon  $\text{HCO}_3^-$  em  $\text{CO}_3^{2-}$  e por isso, não foi possível obter uma recuperação mais próxima ao valor esperado. Uma possibilidade para verificar este efeito seria a construção de uma curva de calibração utilizando um padrão de bicarbonato e avaliar o comportamento deste íon em diferentes concentrações, além da recuperação dos padrões das duas espécies.

Outra suposição possível a partir dos resultados seria que com as condições do método otimizadas, se tornaria possível a obtenção de resultados próximos aos da titulação potenciométrica. A melhoria da conversão do íon  $\text{HCO}_3^-$  em  $\text{CO}_3^{2-}$  no sistema poderia se dar através do aumento da concentração do eluente. A concentração e pH do eluente são fatores importantes que afetam a eficiência de separação e a seletividade na cromatografia iônica (MICHALSKI, 2018). Considerando o íon analisado, se verifica que estes dois fatores apresentam grande influência no perfil

dos picos, através da formação de cauda, que pode ocorrer pela conversão do íon  $\text{CO}_3^{2-}$  em  $\text{HCO}_3^-$  na coluna devido a alterações do pH do eluente (POLESELLO et al., 2006). Sendo assim, pode-se supor que as alterações no pH do eluente seriam minimizadas quando este estivesse em maiores concentrações, reduzindo a assimetria nos picos e promovendo uma melhor conversão do íon  $\text{HCO}_3^-$ . Entretanto, maiores concentração do eluente, quando avaliadas, demonstraram a coeluição dos picos de alguns íons, inclusive do sulfato com o carbonato. A utilização de outras colunas analíticas necessitaria ser testada nestas condições a fim de verificar se promoveriam uma melhor separação dos íons com maiores concentrações do eluente.

## 5.6. Considerações finais

No contexto da amostra analisada, caso a recuperação do íon  $\text{HCO}_3^-$  pela cromatografia iônica tivesse sido satisfatória, seria possível fazer a correlação do teor de carbonato analisado com a alcalinidade, pois a mesma era proveniente em sua totalidade de íons  $\text{HCO}_3^-$ . Porém, também deve ser avaliada a contribuição de outras espécies para a alcalinidade, como por exemplo fluoreto, sulfatos, boratos, silicatos, amônia, entre outros, que comumente se fazem presentes em águas naturais (MIDDELBURG; SOETAERT; HAGENS, 2019). Nos métodos titulométricos, estas espécies que participam das reações de hidrólise também contribuem nos valores de alcalinidade e são relatadas nos valores finais determinados pelo método, na forma de hidróxido, carbonato ou bicarbonato (AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS, 2003).

Outro ponto que também deve ser levado em consideração seria a utilização do método proposto em amostras que contenham uma maior contribuição de íons carbonato. Como a alcalinidade se define como o excesso de receptores em relação aos doadores de prótons, o íon  $\text{CO}_3^{2-}$  possui um fator de multiplicação de 2 (Equação 5.1) pois precisa aceitar 2 prótons para ser convertido em  $\text{CO}_2$  (WOLF-GLADROW et al, 2007). Este fator de multiplicação não é obedecido na cromatografia iônica e como não ocorre a diferenciação dos íons  $\text{HCO}_3^-$  e  $\text{CO}_3^{2-}$ , pois ambos são detectados em um único pico, não seria possível quantificar a contribuição de cada uma dessas espécies no teor de alcalinidade e fazer a sua correção de acordo com a equação.

Devido as interações do cartucho de Ag com a amostra ASAF, que ocasionaram baixa recuperação do íon  $\text{HCO}_3^-$ , foi possível verificar que esta etapa de preparo não foi a mais adequada visando o analito de interesse da análise. Sendo assim, para amostras de alta salinidade outras possibilidades devem ser avaliadas. Costa; Silva; Frota (2009) utilizaram a cromatografia iônica para análise simultânea de altas concentrações de cloreto e outros íons em baixas concentrações em águas de produção. As amostras foram diluídas entre 100 e 500 vezes, para que estivessem dentro do intervalo definido na curva de calibração. A curva de calibração para o íon  $\text{Cl}^-$  foi construída em um intervalo de 0,3 até 1000  $\text{mg.L}^{-1}$ . Para a análise foi utilizada uma coluna IonPac AS19 4 mm, utilizando eluente KOH em um gradiente que variava de 10 - 45 mM, com um *loop* de 25  $\mu\text{L}$ . Nessas condições, os autores conseguiram analisar, simultaneamente, diversos íons em concentrações que variavam de 18 a 2000  $\text{mg.L}^{-1}$  em amostras de água de produção que possuíam concentrações de  $\text{Cl}^-$  maiores que 150.000  $\text{mg.L}^{-1}$ . A análise de amostras mais concentradas é possível em sistemas de 4 mm devido a maior capacidade da coluna analítica, sendo assim, a utilização de sistemas similares a este poderia ser uma alternativa para amostras com maior salinidade. Porém, em relação a composição iônica da amostra de água de formação (ASAF), seria necessária a definição dos limites de detecção e quantificação do íon  $\text{HCO}_3^-$  para avaliar se maiores diluições seriam possíveis.

Para melhorar a separação entre os picos de sulfato e carbonato, poderiam ser utilizados gradientes de concentração com o eluente KOH. Através do site AppsLab da Thermo Fisher é possível que se façam simulações das condições de corridas cromatográficas. Fazendo uma simulação com os íons  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^{2-}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , em um sistema de 2 mm, a melhor separação se daria em uma coluna AS24, conforme Figura 5.20. Na imagem, o volume de injeção utilizado é de 25  $\mu\text{L}$ , com um fluxo de eluente de 0,250  $\text{mL.min}^{-1}$ . O gradiente do eluente KOH ocorre em forma de rampa e se inicia a uma concentração de 10 mM, aumentando a uma taxa de 1,010  $\text{mM.min}^{-1}$ , até atingir 40 mM. Em sistemas 4 mm outras opções de coluna são dadas para os mesmos íons, como por exemplo IonPac AS19, AS20 e AS27.

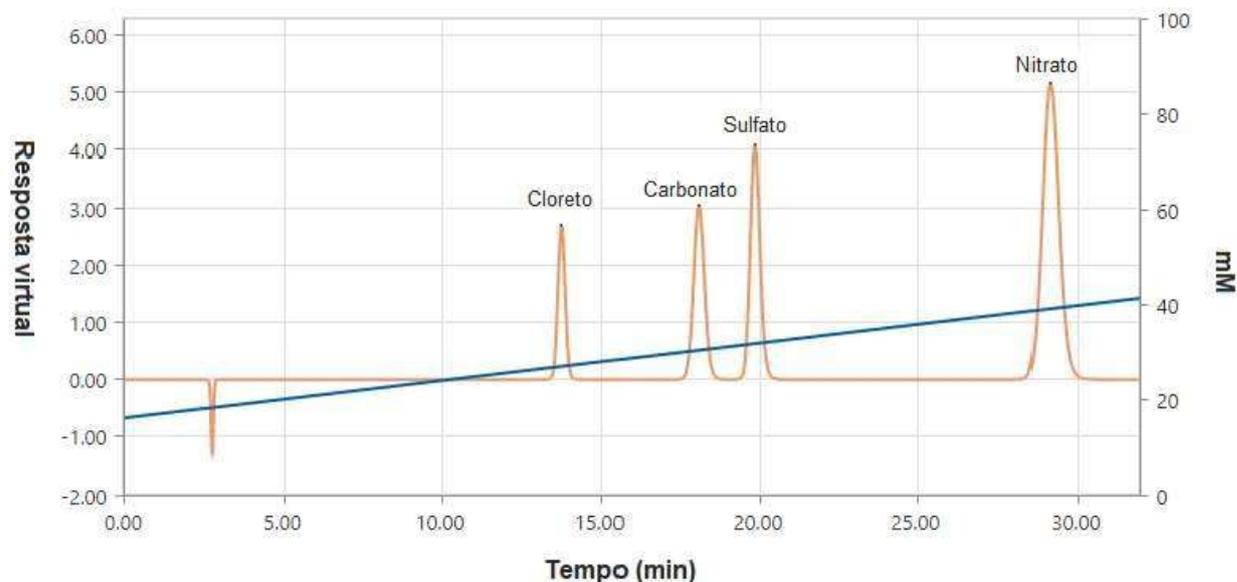


Figura 5.20. Simulação da melhor condição de separação entre o íon sulfato e carbonato, utilizando uma coluna AS24 2 mm. Imagem adaptada de Virtual Column Online Thermo Fisher (2021).

Em comparação com as condições utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho, se verifica que nas condições simuladas o íon carbonato teve um tempo de retenção similar ao observado no método, em torno de 18 min, e mesmo desta forma o seu tempo de retenção ainda estaria próximo ao do íon sulfato. Como o programa não permite a simulação de concentrações dos analitos em questão, não se pode descartar que, devido a esta proximidade e em maiores concentrações dos mesmos, não ocorresse a coeluição dos íons de carbonato e sulfato. Entretanto, nas condições simuladas se verifica uma melhora no perfil do pico do íon carbonato, reduzindo o seu alargamento. Em ambos os métodos, o volume de injeção foi de 25  $\mu\text{L}$  e o fluxo do eluente utilizado foi de 0,250  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## 6. CONCLUSÕES

A determinação de alcalinidade é uma análise importante nos estudos que avaliam a interação CO<sub>2</sub>-fluido-rocha e, por este motivo, o desenvolvimento de metodologias que possibilitem determinação deste parâmetro de forma mais precisa e com volumes menores de amostra são necessárias para que se tenha um resultado mais condizente em relação aos sistemas avaliados. Este estudo avaliou a cromatografia iônica como uma metodologia alternativa para esta determinação e mostrou que a mesma apresenta potencial para tal através do ânion carbonato. O sistema de troca iônica demonstrou comportamento não linear através de curvas de calibração que foram facilmente reproduzíveis.

Em relação a etapa de preparo da amostra com os cartuchos *Dionex OnGuard II Ag*, verifica-se que o mesmo demonstrou uma remoção de cerca de 25% dos íons Cl<sup>-</sup> presentes na amostra ASAF, o que tornaria viável a análise desta amostra pela técnica com uma etapa de diluição prévia a filtração, a fim de reduzir a presença destes íons quase na sua totalidade. Em relação ao íon bicarbonato presente nas amostras avaliadas o cartucho demonstrou algum tipo de interação, que não foi totalmente elucidada pelos testes realizados, que resultava em baixas recuperações da concentração inicial do analito de interesse. Junto a isto, também foi observada que a recuperação de soluções sintéticas contendo apenas o íon bicarbonato apresentaram baixa recuperação quando comparadas ao resultado obtido pela técnica de titulação potenciométrica, o que indica que a metodologia precisa de otimizações nos seus parâmetros que permitam uma melhor recuperação do analito.

Quando comparados os resultados de alcalinidade obtidos para a amostra de matriz hipersalina, pela metodologia de espectrofotometria do UV-visível com a titulação potenciométrica, se verifica que, nas condições analisadas, a primeira apresenta uma recuperação de cerca de 85% do valor obtido com a segunda. Apesar desta diferença, a espectrofotometria do UV-visível ainda segue sendo uma boa opção para se obter uma estimativa do valor de alcalinidade de amostras com alta salinidade, utilizando volumes menores de amostra quando comparada com a titulação potenciométrica.

## 7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir deste trabalho observou-se a possibilidade de outros estudos que poderiam dar continuidade e otimizar os parâmetros avaliados até o momento, sendo eles:

- a) Avaliação da resposta do método com maior concentração do eluente;
- b) Avaliação da utilização de gradiente com o eluente para que ocorra melhor separação entre o íon carbonato e o íon sulfato;
- c) Construção de uma curva de calibração utilizando padrão de bicarbonato, afim de verificar o seu comportamento na quantificação do analito;
- d) Utilização de outras colunas, como por exemplo a coluna IonPac AS24 2 mm afim de se obter uma melhor separação entre os íons sulfato e carbonato;
- e) Após otimização das condições da metodologia, avaliação dos parâmetros especificidade, linearidade, precisão, exatidão, limite de detecção e limite de quantificação;
- f) Avaliação da faixa de salinidade que seria possível trabalhar em sistemas de 2 mm e 4 mm sem que seja feito um pré tratamento da amostra para remoção de cloreto;
- g) Avaliação da aplicação desta metodologia em outras amostras com baixa salinidade.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ACIKARA, Ö. B. Ion exchange chromatography and its applications. **Column chromatography**, p. 31-58, 2013.

ADEL, M.; SHEDID, A. Variation of petrophysical properties due to carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) storage in carbonate reservoirs. **Journal of Petroleum and Gas**, v. 4, n. 4, p. 91-102, 2013.

AGÊNCIA NACIONAL DE ÁGUA (Brasil); COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. **Guia nacional de coleta de preservação de amostras: água, sedimento, comunidades aquáticas e efluentes líquidos**. Brasília, DF: ANA; São Paulo: CETESB, 2011. 327 p. Disponível em: <http://www.cetesb.sp.gov.br/userfiles/file/laboratorios/publicacoes/guia-nacional-coleta-2012.pdf>. Acesso em: 26 fev. 2020.

AJAYI, T.; GOMES, J. S.; BERA, A. **A review of CO<sub>2</sub> storage in geological formations emphasizing modeling, monitoring and capacity estimation approaches**. China University of Petroleum (Beijing), 2019.

ALEMU, B. L. et al. Caprock interaction with CO<sub>2</sub>: A laboratory study of reactivity of shale with supercritical CO<sub>2</sub> and brine. **Applied Geochemistry**, v. 26, n. 12, p. 1975-1989, 2011.

AMERICAN STANDARD FOR TESTING AND MATERIALS. Standard Test Method for Alkalinity in Brackish water, Seawater and Brines. n. Reapproved, p. 1-3, 2003.

ANES, B. et al. Uncertainty evaluation of alkalinity measurements on seawater samples. **Measurement: Journal of the International Measurement Confederation**, v. 129, n. June, p. 395-404, 2018.

ASSAYAG, N. et al. Water-rock interactions during a CO<sub>2</sub> injection field-test: Implications on host rock dissolution and alteration effects. **Chemical Geology**, v. 265, n. 1-2, p. 227-235, 2009.

AYDIN, R. et al. Trace analysis of amines in cheese serum with liquid chromatographic potentiometric detection by using amine-selective electrode. **Arabian Journal of**

**Chemistry**, v. 12, n. 8, p. 4533-4540, 2016.

BACHU, S. CO<sub>2</sub> storage in geological media: Role, means, status and barriers to deployment. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 34, n. 2, p. 254-273, 2008.

BEHERA, S. et al. UV-Visible Spectrophotometric Method Development and Validation of Assay of Paracetamol Tablet Formulation. **Journal of Analytical & Bioanalytical Techniques**, v. 03, n. 06, 2012.

BENSON, S. M.; COLE, D. R. CO<sub>2</sub> sequestration in deep sedimentary formations. **Elements**, v. 4, n. 5, p. 325-331, 2008.

BENZO, Z. et al. Evaluation of select variables in the ion chromatographic determination of F<sup>-</sup>, Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, and PO<sub>4</sub><sup>-3</sup> in serum samples. **Journal of Chromatographic Science**, v. 40, n. 2, p. 101-106, 2002.

BEYER, C. et al. Modelling CO<sub>2</sub>-induced fluid-rock interactions in the Altensalzwedel gas reservoir. Part II: Coupled reactive transport simulation. **Environmental Earth Sciences**, v. 67, n. 2, p. 573-588, 2012.

BICKLE, M. et al. Rapid reactions between CO<sub>2</sub>, brine and silicate minerals during geological carbon storage: Modelling based on a field CO<sub>2</sub> injection experiment. **Chemical Geology**, v. 468, n. July, p. 17-31, 2017.

BICKLE, M. J. Geological carbon storage. **Nature Geoscience**, v. 2, n. 12, p. 815- 818, 2009.

BOYD, C. E.; TUCKER, C. S.; SOMRIDHIVEJ, B. Alkalinity and Hardness: Critical but Elusive Concepts in Aquaculture. **Journal of the World Aquaculture Society**, v. 47, n. 1, p. 6-41, 2016.

BRUGGINK, C. et al. Novel Determination of Organic Acids in Diesel and Motor Oil by Ion Chromatography. **Analytical Letters**, v. 50, n. 5, p. 739-747, 2017.

BUCHBERGER, W. W. Detection techniques in ion chromatography of inorganic ions. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 20, n. 6-7, p. 296-303, 2001.

BULSKA, E. et al. Inductively coupled plasma mass spectrometry in comparison with neutron activation and ion chromatography with UV/VIS detection for the determination of lanthanides in plant materials. **Talanta**, v. 97, p. 303-311, 2012.

BUNACIU, A. A.; UDRIȘTIOIU, E. GABRIELA; ABOUL-ENEIN, H. Y. X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 45, n. 4, p. 289-299, 2015.

CARROLL, S.; HAO, Y.; AINES, R. Geochemical detection of carbon dioxide in dilute

aquifers. **Geochemical Transactions**, v. 10, p. 1-18, 2009.

CHASSANIOL, K. Ion Chromatography in the Analysis of Industrial Process Waters and Petroleum Products. In: NADKARNI, R. A. K. (Ed.). **Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants**. West Conshohocken: ASTM Internacional, 2011. p. 494-510.

COSKUN, O. Separation Techniques: CHROMATOGRAPHY. **Northern Clinics of Istanbul**, v. 3, n. 2, p. 156-160, 2016.

DE LIMA, V. et al. CO<sub>2</sub> geological storage in saline aquifers: Paraná Basin caprock and reservoir chemical reactivity. **Energy Procedia**, v. 4, p. 5377-5384, 2011.

DICKSON, A. G. The development of the alkalinity concept in marine chemistry. **Marine Chemistry**, v. 40, n. 1-2, p. 49-63, 1992.

DING, M.; WANG, K. Determination of cyanide in bamboo shoots by microdiffusion combined with ion chromatography-pulsed amperometric detection. **Royal Society Open Science**, v. 5, n. 4, 2018.

DOC-CGCRE-008 - REVISÃO 05. **Orientação Sobre Validação De Métodos Analíticos Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia**. INMETRO, Rio de Janeiro, Ago/2016.

DOREY, S. et al. Reconciliation of pH, conductivity, total organic carbon with carboxylic acids detected by ion chromatography in solution after contact with multilayer films after  $\gamma$ -irradiation. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 117, n. November 2017, p. 216-226, 2018.

DUMANLI, R. et al. Simultaneous Analysis of Monovalent Anions and Cations with a Sub-Microliter Dead-Volume Flow-Through Potentiometric Detector for Ion Chromatography. **Journal of Chromatographic Science**, v. 54, n. 4, p. 598-603, 2016.

EL-SAID, M.; RAMZI, M.; ABDEL-MOGHNY, T. Analysis of oilfield waters by ion chromatography to determine the composition of scale deposition. **Desalination**, v. 249, n. 2, p. 748-756, 2009.

ELLISON, G. **Suppression Unravalled: Understanding the Role of Suppression in Modern Ion Chromatography**. Disponível em: <<https://analyteguru.com/suppression-unravalled-understanding-the-role-of-suppression-in-modern-ion-chromatography/>>. Acesso em: 17 fev. 2020.

ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY. **Voluntary Estuary Monitoring**

**Manual Chapter 11: pH and Alkalinity.** Disponível em: <[http://water.epa.gov/type/oceb/nep/upload/2009\\_03\\_13\\_estuaries\\_monitor\\_chap9.pdf](http://water.epa.gov/type/oceb/nep/upload/2009_03_13_estuaries_monitor_chap9.pdf)>.

F. QUATTROCCHI, R. BENCINI, D. CINTI, G. GALLI, L. PIZZINO, N. VOLTATTOMI, A. N. **CO2 geological sequestration in Italy - state of art and potential sites.pdf.** Saratoga Spring, New York, Taylor&Francis Group, 2004.

GALANT, A. L.; KAUFMAN, R. C.; WILSON, J. D. Glucose: Detection and analysis. **Food Chemistry**, v. 188, p. 149-160, 2015.

GÓMEZ-ORDÓÑEZ, E.; ALONSO, E.; RUPÉREZ, P. A simple ion chromatography method for inorganic anion analysis in edible seaweeds. **Talanta**, v. 82, n. 4, p. 1313-1317, 2010.

GROS, N. Ion chromatographic analyses of sea waters, brines and related samples. **Water (Switzerland)**, v. 5, n. 2, p. 659-676, 2013.

HAILE REDA, A. Physico-Chemical Analysis of Drinking Water Quality of Arbaminch Town. **Journal of Environmental & Analytical Toxicology**, v. 06, n. 02, 2016.

HAO, R.; AL-TABBAA, A. A CCS mineralization process: Investigation of the production of magnesium carbonates from magnesium chloride solution. **Energy Procedia**, v. 63, p. 8017-8025, 2014.

HE, X. et al. Determination of inorganic anions in the whole blood by ion chromatography. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**, v. 163, p. 58-63, 2019.

HEM, J. D. Study and interpretation of the chemical characteristics of natural water, Volume 2254 of US Geological Survey Water-Supply Paper. p. 363, 1985.

HOSNY, R. et al. Novel Scalechem Programme for Monitoring and Enhancing Dissolution of Scale Deposits Near Wellbore. **Material Science Research India**, v. 4, n. 2, p. 251-261, 2007.

HOSNY, R. et al. Estimation of the scale deposits near wellbore via software in the presence of inhibitors. **Journal of Dispersion Science and Technology**, v. 30, n. 2, p. 204-212, 2009.

HOUSTON, S. J. **Formation waters in petroleum reservoirs : their controls and applications.** University of Leeds, 2007.

HUANG, S. et al. An electro-dialytic potassium hydroxide eluent generator suited to small bore ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1596, p. 54-58, 2019.

- IGLESIAS, RODRIGO SEBASTIAN KETZER, J. M. et al. Carbon capture and geological storage in Brazil: an overview. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v. 2, n. 5, p. 119-130, 2014.
- ILGEN, A. G.; CYGAN, R. T. Mineral dissolution and precipitation during CO<sub>2</sub> injection at the Frio-I Brine Pilot: Geochemical modeling and uncertainty analysis. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 44, p. 166-174, 2016.
- IPCC. **Carbon dioxide capture and storage**. New York.
- JASZCZAK, E. et al. Application of ion chromatography with pulsed amperometric detection for the determination of trace cyanide in biological samples, including breast milk. **Journal of Chromatography B: Analytical Technologies in the Biomedical and Life Sciences**, v. 1110-1111, n. February, p. 36-42, 2019.
- JENSEN, G. K. S. Weyburn oilfield core assessment investigating cores from pre and post CO<sub>2</sub> injection: Determining the impact of CO<sub>2</sub> on the reservoir. **International Journal of Greenhouse Gas Control**, v. 54, p. 490-498, 2016.
- KADNAR, R. Determination of amines used in the oil and gas industry (upstream section) by ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 850, n. 1-2, p. 289-295, 1999.
- KALDI, J. et al. **Caprock Systems for CO<sub>2</sub> Geological Storage**. Cheltenham, UK.
- KAMPMAN, N. et al. Fluid flow and CO<sub>2</sub>-fluid-mineral interactions during CO<sub>2</sub>-storage in sedimentary basins. **Chemical Geology**, v. 369, p. 22-50, 2014.
- KELEMEN, P. et al. An overview of the status and challenges of CO<sub>2</sub> storage in minerals and geological formations. **Frontiers in Climate**, v. 1, n. November, p. 9, 2019.
- KETZER, J. M.; IGLESIAS, R. S.; EINLOFT, S. **Reducing Greenhouse Gas Emissions with CO<sub>2</sub> Capture and Geological Storage**. 2nd. ed. New York, NY: Springer, 2016. v. 2.
- KETZER, J. M. M. et al. **Atlas brasileiro de captura e armazenamento geológico de CO<sub>2</sub>**.
- KHARAKA, Y. K. et al. Gas-water-rock interactions in Frio Formation following CO<sub>2</sub> injection: Implications for the storage of greenhouse gases in sedimentary basins. **Geology**, v. 34, n. 7, p. 577-580, 2006.
- KIM, B. et al. Purification of high salinity brine by multi-stage ion concentration polarization desalination. **Scientific Reports**, v. 6, n. January, p. 1-12, 2016.
- KORTAZAR, L. et al. Accurate determination of total alkalinity in estuarine waters for

- acidification studies. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 114, p. 69-80, 2019.
- KOVACS, T.; POULUSSEN, D. F.; DIOS, C. DE. **Strategies for injection of CO<sub>2</sub> into carbonate rocks at Hontomin final technical report**.
- LABUS, K. et al. Preliminary geochemical modeling of water-rock-gas interactions controlling CO<sub>2</sub> storage in the Badenian Aquifer within Czech Part of Vienna Basin. **Environmental Earth Sciences**, v. 75, n. 14, 2016.
- LEE, H. J.; GIRAULT, H. H. Amperometric Ion Detector for Ion Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 70, n. 20, p. 4280-4285, 1998.
- LIU, J.-M. et al. Advanced analytical methods and sample preparation for ion chromatography techniques. **RSC Advances**, v. 5, n. 72, p. 58713-58726, 2015.
- MADDEN, J.; VERMA, M. What is the Role of a Next Generation Suppressor? **Thermo Fischer Scientific**, p. 1-4, 2013.
- MARTZ, T. R.; DICKSON, A. G.; DEGRANDPRE, M. D. Tracer monitored titrations: Measurement of total alkalinity. **Analytical Chemistry**, v. 78, n. 6, p. 1817-1826, 2006.
- MESQUITA, R. B. R.; RANGEL, A. O. S. S. A sequential injection system for the spectrophotometric determination of calcium, magnesium and alkalinity in water samples. **Analytical Sciences**, v. 20, n. 8, p. 1205-1210, 2004.
- METTLER TOLEDO. Titration Guide - How to Identify and Avoid Titration Errors. 2015.
- MICHALSKI, R. Ion chromatography as a reference method for determination of inorganic ions in water and wastewater. **Critical Reviews in Analytical Chemistry**, v. 36, n. 2, p. 107-127, 2006.
- MICHALSKI, R. Ion chromatography applications in wastewater analysis. **Separations**, v. 5, n. 1, 2018.
- MIDDELBURG, J. J.; SOETAERT, K.; HAGENS, M. Ocean Alkalinity , Buffering and Biogeochemical Processes. p. 1-43, 2019.
- MINTROP, L. et al. Alkalinity determination by potentiometry: Intercalibration using three different methods. **Ciencias Marinas**, v. 26, n. 1, p. 23-37, 2000.
- MOHAMMED; JS. A brief review on Ion Exchange Chromatography. **PharmaTutor**, v. 5, n. 2, p. 30-38, 2017.
- MOUSA, I. E. Total petroleum hydrocarbon degradation by hybrid electrobiochemical reactor in oilfield produced water. **Marine Pollution Bulletin**, v. 109, n. 1, p. 356-360, 2016.
- MOUSTAFA, Y. M.; MORSI, R. E. Ion Exchange Chromatography - An Overview. In: MARTIN, D. (Ed.). **Column Chromatography**. IntechOpen, 2013. v. ip. 13.

- NAKATANI, N. et al. Recent progress and applications of ion-exclusion/ion-exchange chromatography for simultaneous determination of inorganic anions and cations. **Analytical Sciences**, v. 28, n. 9, p. 845-852, 2012.
- NAND, V.; ELLWOOD, M. J. A simple colorimetric method for determining seawater alkalinity using bromophenol blue. **Limnology and Oceanography: Methods**, v. 16, n. 7, p. 401-410, 2018.
- NG, B. K. et al. Computer-assisted simulation and optimisation of retention in ion chromatography. **TrAC - Trends in Analytical Chemistry**, v. 80, p. 625-635, 2016.
- NONOMURA, M. Determination of Carbon Dioxide and Acid Components in Exhaust Gas by Suppressed Ion Chromatography. **Analytical Sciences**, v. 20, n. 1, p. 219-222, 2004.
- OKAMURA, K.; KIMOTO, H.; KIMOTO, T. Open-cell titration of seawater for alkalinity measurements by colorimetry using bromophenol blue combined with a non-linear least-squares method. **Analytical Sciences**, v. 26, n. 6, p. 709-713, 2010.
- PAULL, B.; NESTERENKO, P. N. Ion Chromatography. In: FANALI, S. et al. (Eds.). . **Liquid Chromatography - Fundamentals and Instrumentation**. p. 157-193.
- PENNER, M. H. Ultraviolet, Visible and Fluorescence Spectroscopy. In: NIELSEN, S. S. (Ed.). . **Food Analysis**. Fourth edi ed. West Lafayette, IN, USA: Springer, 2009. p.389-404.
- PIMENTA, A. R.; GREAR, J. S. **Guidelines for Measuring Changes in Seawater pH and Associated Carbonate Chemistry in Coastal Environments of Eastern United States**Nacional Health and Environment Effects Research Laboratory. Washington. Disponível em: <[www.epa.gov/ord](http://www.epa.gov/ord)>.
- POLESELLO, S. et al. Determination of total dissolved inorganic carbon in freshwaters by reagent-free ion chromatography. **Journal of Chromatography A**, v. 1118, n. 1, p. 56-61, 2006.
- RAZA, A. et al. Preliminary assessment of CO<sub>2</sub> injectivity in carbonate storage sites. **Petroleum**, v. 3, n. 1, p. 144-154, 2017.
- REIMER, A.; ARP, G. **Encyclopedia of Geobiology**. Germany: Springer, 2011.
- RENPU, W. **Advanced Well Completion Engineering**. Third edit ed. 2011.
- ROCHELLE, C. A.; CZERNICHOWSKI-LAURIOL, I.; MILODOWSKI, A. E. The impact of chemical reactions on CO<sub>2</sub> storage in geological formations: a brief review. **Geological Society, London, Special Publications**, v. 233, n. 1, p. 87-106, 2004.
- ŞAHİN, M.; ŞAHİN, Y.; ÖZCAN, A. Ion chromatography-potentiometric detection of

inorganic anions and cations using polypyrrole and overoxidized polypyrrole electrode.

**Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 133, n. 1, p. 5-14, 2008.

SANDRIN, T. R. et al. **Aquatic Environments**. 2 ed. Elsevier Inc., 2009.

SARAZIN, G.; MICHARD, G.; PREVOT, F. A rapid and accurate spectroscopic method for alkalinity measurements in sea water samples. **Water Research**, v. 33, n. 1, p. 290-294, 1999.

SIQUEIRA, T. A.; IGLESIAS, R. S.; KETZER, J. M. Carbon dioxide injection in carbonate reservoirs - a review of CO<sub>2</sub>-water-rock interaction studies. **Greenhouse Gases: Science and Technology**, v. 7, n. 5, p. 802-816, 2017.

SOARES RIBEIRO, A. **Modelling of Geochemical Reactions during CO<sub>2</sub> WAG Injection in Carbonate Reservoirs**.

STEFÁNSSON, A.; GUNNARSSON, I.; GIROUD, N. New methods for the direct determination of dissolved inorganic, organic and total carbon in natural waters by Reagent-Free™ Ion Chromatography and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 582, n. 1, p. 69-74, 2007.

STRONG, D. L. et al. Electrolytic Eluent Production and Gradient Generation in Ion Chromatography. **Analytical Chemistry**, v. 63, n. 5, p. 480-486, 1991.

SULEIMANOV, B. A. et al. Comparative analysis of the EOR mechanisms by using low salinity and low hardness alkaline water. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 162, n. August 2016, p. 35-43, 2018.

TAMBACH, T.; KOENEN, M.; VAN BERGEN, F. Geochemical evaluation of CO<sub>2</sub> injection into storage reservoirs based on case-studies in The Netherlands. **Energy Procedia**, v. 4, p. 4747-4753, 2011.

TEIXEIRA, H. M. F. et al. Extraction of petroleum emulsified water and characterization of major ions for the evaluation of its origin. **Fuel**, v. 209, n. August, p. 315-321, 2017.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Product Manual for Dionex OnGuard II Cartridges**, 2017.

THERMO FISHER SCIENTIFIC. **Product Manual for the DRS 600 Suppressor** Thermo Fisher Scientific, 2018.

TOMIĆ, L. et al. Criteria for CO<sub>2</sub> storage in geological formations. **Podzemni radovi**, v. 32, n. 32, p. 61-74, 2018.

TOMIC, T.; NASIPAK, N. U. Application of ion chromatography ion oilfield water analysis. **The Holistic Approach to Environment 2**, n. 1, p. 41-48, 2012.

TRICK, J.; WANNER, C. Determination of formic and acetic acids in petroleum

products by ion chromatography Authors. n. December, 2016.

VANDEHEY, N. T.; O'NEIL, J. P. Capturing [ $^{13}\text{C}$ ]CO<sub>2</sub> for use in aqueous applications. **Applied Radiation and Isotopes**, v. 90, p. 74-78, 2014.

VOELKER, P.; JACK, R. F.; CANN, B. VAN. Determination of Low Molecular Weight Organic Acids in Pacific Silver Fir Leachates by Using Ion Chromatography. **Chromatography Today**, 2017.

WANG, L. et al. Field method for determination of bicarbonate alkalinity. **Society of Petroleum Engineers - SPE International Conference and Exhibition on Oilfield Scale 2014**, n. May, p. 137-149, 2014.

WOLF-GLADROW, D. A. et al. Total alkalinity: The explicit conservative expression and its application to biogeochemical processes. **Marine Chemistry**, v. 106, n. 1- 2 SPEC. ISS., p. 287-300, 2007.

XIAO, Y. et al. Natural CO<sub>2</sub> occurrence in geological formations and the implications on CO<sub>2</sub> storage capacity and site selection. **Energy Procedia**, v. 4, p. 4688-4695, 2011.

ZHANG, P. et al. Automated Analytical Method To Determine Solution Alkalinity of Oilfield Brine in the Presence of Weak Organic Acids. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 58, n. 11, p. 4667-4673, 2019.



Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul  
Pró-Reitoria de Graduação  
Av. Ipiranga, 6681 - Prédio 1 - 3º. andar  
Porto Alegre - RS - Brasil  
Fone: (51) 3320-3500 - Fax: (51) 3339-1564  
E-mail: [prograd@pucrs.br](mailto:prograd@pucrs.br)  
Site: [www.pucrs.br](http://www.pucrs.br)