



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ANALÍTICA E FÍSICO-QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

TAMYRIS DE AQUINO GONDIM

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA EXTRAÇÃO E
PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE FERRO EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE PRODUÇÃO
USANDO EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM E ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA**

FORTALEZA

2015

TAMYRIS DE AQUINO GONDIM

**DESENVOLVIMENTO DE PROCEDIMENTO ANALÍTICO PARA EXTRAÇÃO E
PRÉ-CONCENTRAÇÃO DE FERRO EM AMOSTRAS DE ÁGUA DE PRODUÇÃO
USANDO EXTRAÇÃO EM PONTO NUVEM E ESPECTROMETRIA DE
ABSORÇÃO ATÔMICA COM CHAMA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química, da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Profa. Dra. Wladiana Oliveira Matos.

FORTALEZA

2015

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação
Universidade Federal do Ceará
Biblioteca de Ciências e Tecnologia

-
- G635d Gondim, Tamyris de Aquino.
Desenvolvimento de procedimento analítico para extração e pré-concentração de ferro em amostras de água de produção usando extração em ponto nuvem e espectrometria de absorção atômica com chama / Tamyris de Aquino Gondim. – 2015. 91 f. : il. color.
- Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Ciências, Departamento de Química Analítica e Físico-Química, Programa de Pós-Graduação em Química, Fortaleza, 2015.
Área de Concentração: Química Analítica.
Orientação: Profa. Dra. Wladiana Oliveira Matos.
1. Ferro – extração – água de produção. 2. Espectrometria de absorção atômica.
3. Extração em ponto nuvem. I. Título.

Esta Dissertação foi aprovada como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica, outorgada pela Universidade Federal do Ceará, em cuja Biblioteca de Ciências e Tecnologia/UFC encontra-se à disposição dos interessados.


Tamyris de Aquino Gondim

DISSERTAÇÃO APROVADA EM: 20/01/2015.

EXAMINADORES:



Prof. Dra. Wladiana Oliveira Matos
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dr. Sandro Thomaz Gouveia
Universidade Federal de Ceará – UFC

Aos meus pais, José Gondim e Vera Lúcia.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me dado forças e iluminando meu caminho para que pudesse concluir mais uma etapa da minha vida

Aos meus pais, Gondim e Vera, por todo amor e dedicação para comigo, pessoas que tenho imenso orgulho de ter como pais, fundamentais para a conclusão desse trabalho, pessoas que me ensinaram os princípios da dignidade e honestidade, agradeço também por todo o esforço para me oferecer a melhor educação e por sempre acreditar e confiar no meu potencial. Ao meu irmão Júnior por sempre me incentivar.

Ao meu namorado Jhonyson, pelo carinho, pelo respeito, pela amizade, pelo incentivo, compreensão pelas horas dedicadas ao trabalho, pela paciência. Agradeço também por toda a sua contribuição para realização deste trabalho, sua ajuda foi essencial.

A Profa. Dra. Wladiana Oliveira Matos, minha orientadora, pela orientação, pela oportunidade, pelos conhecimentos transmitidos, pela amizade, pelo apoio e incentivo. Por ter acreditado e confiado em mim e principalmente pelos conselhos, seus ensinamentos foram muito além da parte acadêmica, contribuindo também para a vida pessoal.

A Profa. Dra. Livia Paulia pela disponibilidade, pelos conhecimentos transmitidos, sugestões, ideias e pela amizade. Sua ajuda foi decisiva para realização deste trabalho.

Aos meus atuais e ex-companheiros do LEQA, Davi, Luan, Pedro, Allan, Wellington, pela amizade e as horas de diversão e descontração propiciadas e principalmente Luciana, Thalita e Sandrine pela compressão de não me deixar engordar sozinha, compartilharem inúmeros bons e maus momentos, e o mais importante de tudo é que crescemos e amadurecemos juntas.

Aos colegas do Laboratório de Análises de Traços (LAT), em especial Rouse, Giselle, Carla, Diego e André pela disponibilidade e paciência.

Ao Grupo de Química de Materiais Avançados (GQMAT), em especial Prof. Pierre Fachine e ao Laboratório de Adsorção e Catálise (LANGMUIR), em especial Prof. Antoninho Valentine, pela disponibilidade em ceder seus laboratórios para utilização de alguns equipamentos indispensáveis para realização deste trabalho.

Aos Prof. Dr. Sandro Gouveia e Prof. Dr. Ronaldo Ferreira do Nascimento, pela disponibilidade, pela contribuição com o presente trabalho e por ter aceitado participar da banca examinadora.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa de pesquisa.

A Universidade Federal do Ceará (UFC), onde passei boa parte do tempo durante o curso, sendo como uma segunda casa. Além de todos os professores que de alguma forma contribuíram para minha formação. Sem esquecer-se dos amigos Vanda e Ivanildo.

A todos que de alguma forma contribuíram para a execução deste trabalho. Muito obrigada!

RESUMO

Águas de produção são caracterizadas pela alta salinidade e sua composição complexa. Dependendo da sua origem, as águas de produção podem conter uma variedade de substâncias químicas, tais como sais orgânicos, hidrocarbonetos alifáticos, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (HAP), metais potencialmente tóxicos e materiais radioativos. Portanto, o descarte dessas águas de produção pode ser considerado um grande problema para a indústria petrolífera, visto que as águas de produção têm de ser caracterizadas e tratadas antes de serem rejeitadas no mar. Essa caracterização inclui a avaliação da concentração de elementos inorgânicos, entretanto, a determinação desses elementos não é um procedimento simples devido à complexidade da matriz da amostra, a qual possui alta salinidade provocando espalhamento e supressão de sinal analítico em análises espectrométricas. No presente trabalho é proposto um procedimento para a determinação ferro em água de produção derivada da indústria do petróleo por espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS). O procedimento baseia-se na extração em ponto nuvem (EPN) utilizando PAN como agente complexante e Triton X-114 como surfactante. Os parâmetros que podem influenciar na EPN foram estudados e otimizados utilizando-se um planejamento *Box-Behnken* a fim de obter as melhores condições para extração de Ferro. A EPN tem como vantagens ser um método simples, de baixo custo, em acordo com a química verde, seletivo e com fator de pré-concentração compatível com outros métodos tradicionais. O método proposto foi validado obtendo um limite de quantificação de $0,010 \text{ mg L}^{-1}$, limite de detecção $0,003 \text{ mg L}^{-1}$. Resposta linear foi observada no intervalo de $0,02$ a $0,40 \text{ mg L}^{-1}$. A precisão do método foi verificada em termos de repetitividade, obtendo um coeficiente médio de variação (CV_m $0,67 \%$). A exatidão do método foi averiguada por meio de ensaios de recuperação, onde foi realizada a fortificação em três níveis de concentração apresentando R_m $101,58 \%$. O método foi aplicado com bons resultados para determinação de ferro em águas de produção.

Palavras-chave: Extração em ponto nuvem, Ferro, *Box-Behnken*, FAAS.

ABSTRACT

Produced water from petroleum industry is characterized by their high salinity and its complex composition. Depending on its origin, the produced water may contain a variety of chemicals such as organic salts, aliphatic hydrocarbons, polycyclic aromatic hydrocarbons (HPA), potentially toxic metals and radioactive materials. Therefore, the disposal of these production waters can be considered a major problem for the oil industry, since the produced water must be characterized and treated before being discarded at sea. This characterization includes evaluating the concentration of inorganic elements; however, the determination of these elements is not a simple procedure because of the complexity of the sample matrix, which has high salinity causing scattering and suppression of analytical signal in spectrometric analysis. This work proposes a methodology to iron quantification in saline produced water from oil industry by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) after cloud point extraction (EPN). The procedure is based on the cloud point extraction using PAN as complexing agent and Triton X-114 as surfactant. The parameters that can influence the CPE were studied and optimized using a Box-Behnken design in order to get the best conditions for iron extraction. The CPE has the advantage of being a simple, low cost, in accordance with the green chemistry, selective and pre-concentration factor compatible with other traditional methods. The proposed method was validated by obtaining a limit of quantification of 0.010 mg L^{-1} and detection limit of 0.003 mg L^{-1} . Linear response within $0,02$ and $0,40 \text{ mg L}^{-1}$. The precision of the method was evaluated in terms of repeatability, obtaining a coefficient of variation of $CV_m 0.67 \%$. The accuracy of the method was assessed by recovery experiments of Fe fortification in three concentration levels that presented recovery of $R_m 101.58 \%$. The method applied with satisfactory performance to determine iron production waters.

Keywords: cloud point extraction, iron, Box-Behnken, FAAS.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fórmula estrutural do surfactante Triton X-114 (octilfenoxipolietoxietanol).	29
Figura 2 - Formação de um agregado micelar.	30
Figura 3 - Representação esquemática de uma EPN de metal para pré-concentração: (A) solução original com metais (círculos) em baixa concentração; (B) quelatos (Quadrados), formado por adição de reagente de complexação na solução da matriz, (C) surfactante na solução para aprisionamento dos quelatos metálicos para formar núcleos micelares; e (D) na fase micelar segregada após o aquecimento e separação, após a centrifugação.	32
Figura 4 - Planejamento <i>Box-Behnken</i> : (a) modelo esférico visto como um cubo e (b) modelo 2^2 fatorial e um ponto central.	40
Figura 5 - Fluxograma do procedimento para a extração de ferro em ponto nuvem.	46
Figura 6 - Representação da estrutura química do complexante PAN.....	56
Figura 7 - Espectros de absorção dos complexos de ferro com PAN e espectro da solução branco.	57
Figura 8 - Curvas de absorbância x tempo para a reação de complexação de ferro com o PAN.	58
Figura 9 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.	59
Figura 10 - Formas química envolvidas no equilíbrio ácido-base do PAN	60
Figura 11 - Superfície de resposta da etapa de otimização, pH versus concentração de PAN, mantendo-se a variável concentração de Triton X-114 em 0,15 % m v ⁻¹	63
Figura 12 - Superfície de resposta da segunda etapa de otimização, pH versus concentração de Triton X-114, mantendo-se a variável concentração de PAN em 0,104 mmol L ⁻¹	64

Figura 13 - Superfície de resposta da segunda etapa de otimização, concentração de Triton X-114 versus concentração de PAN, mantendo-se a variável pH em 5.....	64
Figura 14 - Superfície de resposta da segunda etapa de otimização, pH versus concentração de Triton X-114, mantendo-se a variável concentração de PAN em 0,154 mmol L ⁻¹	66
Figura 15 - Superfície de resposta da etapa de otimização, pH versus concentração de PAN, mantendo-se a variável concentração de Triton X-114 em 0,15% m v ⁻¹	67
Figura 16 - Superfície de resposta da segunda etapa de otimização, concentração de Triton X-114 versus concentração de PAN, mantendo-se a variável pH em 5,00.	67
Figura 17- Etapas do processo de EPN do ferro nas condições otimizadas usando PAN como agente complexante e Triton X-114 como surfactante. Onde (A) é a amostra com a adição do PAN, (B) formação do ponto nuvem e (C) separação das fases isotrópicas.....	69
Figura 18 - Curva de calibração do Fe no processo de EPN.	71
Figura 19 - Comparação visual entre as inclinações das curvas analíticas de Fe preparadas por adição de padrão e padrão externo.	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Padrão para água salina segundo as resoluções Conama 393 e 357.	20
Tabela 2 – Caracterização dos principais parâmetros da água produzida.	22
Tabela 2 - Agentes tensoativos de uso comum em Química Analítica.	26
Tabela 3 - Propriedades das soluções aquosas de alguns surfactantes empregados para a EPN.	28
Tabela 4 - Diversas aplicações da EPN relatadas na literatura.	34
Tabela 5 - Matriz completa de um planejamento 2 ³ com as interações entre as variáveis duas a duas.	37
Tabela 6 - Parâmetros utilizados no FAAS para quantificação de ferro.	43
Tabela 7 - Matriz de Planejamento Fatorial Completo 2 ⁴	48
Tabela 8 - Fatores e níveis utilizados no Planejamento <i>Box-Behnken</i>	50
Tabela 9 - Parâmetros otimizados para a determinação de ferro através do método proposto.	68
Tabela 10 - Equações das curvas analíticas e o fator de pré-concentração encontrado.	70
Tabela 11 - Resultados obtidos para a curva analítica.	72
Tabela 12 - Teste de linearidade das curvas analíticas.	73
Tabela 13 - Resultados do teste estatístico de significância dos parâmetros das curvas de calibração.	74
Tabela 14 - Limites de detecção e quantificação de ferro do método proposto.	75
Tabela 15 - Precisão do método em termos de repetitividade.	75
Tabela 16 - Percentuais de recuperação de Fe após EPN em três níveis de fortificação e Rm associada aos três níveis.	76
Tabela 17 - Estudo do efeito matriz na quantificação de Fe por FAAS após EPN.	77
Tabela 18 - Resultados das análises de amostras de água de produção.	78

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo geral	16
2.2 Objetivos específicos.....	16
3 REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1 Produção de petróleo.....	17
3.2 Água de produção	18
3.2.1 Características da composição da água de produção.....	20
3.3 Ferro	22
3.4 Extração em ponto nuvem.....	24
3.4.1 Extração em ponto nuvem para determinação de espécies inorgânicas..	31
3.4.2 Aplicação da Extração em Ponto Nuvem	33
3.5 Técnicas de planejamentos experimentais e otimização	35
3.5.1 Planejamento fatorial completo de dois níveis.....	37
3.5.2 Metodologia de Superfícies de Resposta.....	37
3.5.3 Planejamento Box-Behnken	39
3.6 Absorção atômica com chama (FAAS).....	41
4 PARTE EXPERIMENTAL	43
4.1 Instrumentação.....	43
4.2 Reagentes e soluções.....	44
4.2.1 Preparo de soluções	44
4.3 Amostras.....	45
4.4 Extração em ponto nuvem.....	45
4.5 Espectro de absorção	46

4.6 Definição do tempo de complexação	47
4.7 Estudo da otimização da EPN	47
4.7.1 Planejamento Fatorial Completo.....	48
4.7.2 Planejamento Box-Behnken	49
4.8 Fator de pré-concentração	50
4.9 Validação da metodologia	51
4.9.1 Linearidade	52
4.9.1.2 Teste de significância dos parâmetros de calibração.....	53
4.9.2 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ).....	53
4.9.3 Precisão	54
4.9.4 Exatidão	54
4.10 Avaliação do Efeito Matriz.....	54
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
5.1 Espectros de absorção.....	56
5.2 Definição do tempo de complexação	57
5.3 Estudo da otimização da metodologia de EPN de Fe	58
5.3.1 Planejamento Fatorial Completo.....	58
5.3.2 Planejamento Box-Behnken	62
5.4 Fator de pré-concentração	69
5.5 Validação da metodologia	70
5.5.1 Validação da curva analítica e linearidade.....	70
5.5.1.1 Teste de validação da análise de regressão linear (significância da regressão linear)	72
5.5.1.2 Teste de significância dos parâmetros de calibração.....	73
5.5.2 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ).....	74
5.5.3 Precisão	75

5.5.4 Exatidão	76
5.6 Avaliação do Efeito Matriz	76
5.7 Análise de amostras de água de produção.....	78
6 CONCLUSÕES	80
REFERÊNCIAS.....	81

1 INTRODUÇÃO

A exploração de petróleo é uma das mais importantes atividades industriais da sociedade moderna, e seus derivados tem inúmeras aplicações relacionadas aos processos industriais. A exploração de petróleo de jazidas em terra (*onshore*) ou no mar (*offshore*) exigiu o desenvolvimento de novas tecnologias para a exploração, processamento e controle do petróleo, juntamente com os seus derivados e os resíduos gerados por essa atividade.

Um dos resíduos mais importantes obtidos no processo de extração do petróleo é a água de produção. Ela é gerada quando grandes quantidades de água contidas nas rochas subterrâneas são produzidas junto com o petróleo. Uma das suas principais aplicações está na própria extração do petróleo, uma vez que é injetada nos poços para manter a pressão e auxiliar o fluxo do petróleo para a superfície aumentando sua produção. Dependendo das dimensões do reservatório, a área explorada e a capacidade da unidade de exploração, o volume de água de produção extraída pode atingir cerca de 2000 - 40000 m³ / dia (CASSELLA; OLIVEIRA; MAGALHÃES, 2006).

Essa água contém altos teores de sais, em muitos casos a salinidade é muito superior à da água do mar, além disso, esta água possui em sua composição uma mistura complexa de compostos orgânicos (benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftalenos, fenantrenos e dibenzotiofenos (NFD), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA) e fenóis) e espécies inorgânicas (Na, K, Ca, Mg, Ba, Sr, Fe, Cd, Cr, Cu, Pb, Hg, Ni, Ag e Zn) (YEUNG *et al.*, 2011). Portanto, a água produzida somente poderá ser descartada, direta ou indiretamente, no mar desde que obedeça às condições, padrões e exigências dispostos na Resolução CONAMA N° 393/2007 (CONAMA, 2007).

O ferro está presente principalmente em águas subterrâneas devido à dissolução do minério pelo gás carbônico da água. Apesar de não se constituir em um metal tóxico, traz diversos problemas como o desenvolvimento de depósitos em canalizações e crescimento de ferro-bactérias, provocando a contaminação biológica da água. Em relação à concentração de ferro solúvel, a Resolução CONAMA N° 393/2007 estabelece o máximo de 0,30 mg L⁻¹ (FURTADO, 2007; CONAMA, 2007).

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), mesmo sendo uma técnica monoelementar, é largamente empregada para análise de elementos inorgânicos, uma vez que é seletiva, rápida, pode ser facilmente automatizada, apresenta baixos custos de aquisição e manutenção, é robusta e pouco susceptível a problemas causados por interferências (KUBAN; GUCHARDI; HAUSER, 2005). No entanto, a quantificação de elementos inorgânicos em águas de produção por essa técnica não é uma análise simples, pois a alta salinidade dessa matriz complexa provoca espalhamento de radiação e supressão de sinal analítico, dificultando assim a análise de analitos em menores concentrações. O procedimento de diluição da amostra poderia amenizar as interferências causadas pela salinidade, porém, compromete a detecção do analito. Desse modo, procedimentos de separação e pré-concentração devem ser empregados visando garantir que os analitos sejam extraídos a partir da matriz complexa, o que permite medições confiáveis usando FAAS (BEZERRA; ARRUDA; FERREIRA, 2005; FREIRE; SANTELLI 2012).

A extração em ponto nuvem (EPN) é um método de extração e pré-concentração eficiente, de baixo custo e opera de acordo com os princípios da química verde. Quando comparada à extração por solvente convencional, a EPN apresenta fatores de extração e pré-concentração compatíveis, além disso, tem como vantagens a segurança operacional, em razão da baixa inflamabilidade do surfactante e a baixa toxicidade para o analista e para o ambiente.

Na literatura, não há relatos de métodos de determinação de ferro em água de produção utilizando a EPN. Desse modo, este trabalho objetiva desenvolver e validar uma metodologia para determinação de ferro em águas de produção por FAAS usando extração em ponto nuvem.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo desenvolver um procedimento analítico para extração e pré-concentração de ferro solúvel em amostras de água de produção usando extração em ponto nuvem para tornar viável a determinação desse analito pela técnica de FAAS.

2.2 Objetivos específicos

- Estudar o uso do reagente PAN como agente complexante do ferro para a extração deste elemento por EPN;
- Com auxílio da análise multivariada, determinar as condições ótimas de trabalho da extração de ferro em amostras de água de produção empregando EPN;
- Determinar o fator de extração de ferro por EPN nas condições de trabalho escolhidas após a análise multivariada;
- Fazer uso de testes estatísticos visando avaliar a validade e a qualidade da análise de regressão linear;
- Validar o método proposto, fazendo uso dos parâmetros de validação, tais como: linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, exatidão e precisão;
- Avaliar a magnitude do efeito matriz causado por substâncias presentes na água de produção;
- Aplicação do método desenvolvido para a quantificação de ferro em amostras de águas de produção.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Produção de petróleo

O petróleo como fonte de energia exerce um papel essencial na economia produtiva mundial, e os países que detêm a sua produção e distribuição apresentam destacado desempenho econômico em setores vitais, tais como transporte, indústria e geração de energia, além de serem responsáveis pelo abastecimento do mercado internacional. A produção brasileira de petróleo alcançou em 2006 a sua autossuficiência, quando a empresa Petrobrás (Petróleo Brasileiro S.A.) atingiu a sua maior produção até aquele momento, com o maior lucro obtido em toda a sua história nos últimos 20 anos entre as empresas de capital aberto da América Latina. Esse fato impulsionou a economia nacional, causando forte impacto no mercado internacional de petróleo (RIBEIRO *et al.*, 2013).

O petróleo é formado a partir da decomposição da matéria orgânica ao longo do tempo, sendo encontrado nos poros de determinadas camadas sedimentares conhecidas como “rochas reservatório”. Trata-se, portanto, de uma fonte de energia não renovável, tal fato aumenta a importância da descoberta de novos campos produtores ou de novas regiões produtoras (PORTAL BRASIL, 2011). Em 2012 a Petrobrás investiu cerca de 84 bilhões de reais na extração do óleo, atingindo uma produção de petróleo, líquido de gás natural (LGN) e gás natural da ordem de 2,4 milhões de barris por dia (bpd), dos quais, 300 mil bpd foram extraídos da camada do pré-sal. Entre Janeiro/2012 e Fevereiro/2013, 53 novas reservas de petróleo foram descobertas pela empresa, dentre as quais 25 encontram-se no mar e 28 em terra, sendo que das 25 reservas marítimas, 15 estão localizadas na camada do pré-sal. Esses resultados transformaram a Petrobrás na líder mundial na exploração de petróleo em águas profundas, representando uma significativa contribuição para a economia brasileira, colocando o Brasil num patamar de destaque no cenário econômico mundial (RIBEIRO *et al.*, 2013).

A extração do petróleo envolve inúmeras atividades, dentre elas pode-se citar a extração, armazenamento, transporte e o processamento para a produção de derivados. Essas atividades são responsáveis pela geração de diferentes tipos de resíduos, originários das impurezas presentes na composição natural do óleo ou

provenientes de seu processamento. Entre os resíduos gerados destaca-se a água de produção, principalmente pelo grande volume gerado (BARROS, 2009).

3.2 Água de produção

A água de produção é a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície juntamente com petróleo e gás durante as atividades de exploração desses fluidos. Entre os aspectos da água de produção que merecem atenção estão os seus elevados volumes e a complexidade da sua composição. Esses aspectos fazem com que o gerenciamento da água de produção demande cuidados específicos, não apenas relacionados com aspectos técnicos e operacionais, mas também os ambientais. Como consequência, o gerenciamento da água de produção resulta em custos consideravelmente elevados e que representam um percentual significativo dos custos de exploração e produção do petróleo (AMINI *et al.*, 2012).

A água de produção representa a corrente de efluentes líquidos de maior volume das atividades de produção de petróleo. Estima-se que o mundo produziu em 2011 260 milhões de barris por dia de água de produção, considerando-se a citada produção mundial de 2011 - 83,58 milhões de barris por dia, conforme *BP Statistical Review of World Energy (2012)*, e a relação entre os volumes de água de produção e petróleo de 3,12. No Brasil, a produção aproximada de água de produção é de 3,8 milhões de barris por dia (MOTTA *et al.*, 2013).

A água de produção é segregada do petróleo ou gás no topo do vaso de produção, onde, 65 % desta água é reinjetada no vaso para manter a pressão do mesmo, 30 % desta água pode ser injetada no poço para disposição final (se houver condições geológicas adequadas) e o restante é descartado nas águas superficiais (OLIVEIRA; SANTELLI; CASELLA, 2005; ÇAKMAKCI; KAYAALP; KOYUNCU, 2008).

A água é encontrada naturalmente na própria formação geológica produtora, devido à existência de aquíferos subjacentes ao petróleo residente nos poros das rochas-reservatório (AMINI *et al.*, 2012). Por outro lado, no mecanismo artificial, quando o poço está esgotando, a água é injetada artificialmente, para manter as condições de pressão na rocha reservatório, forçando o petróleo a migrar.

Este método conhecido por recuperação secundária de petróleo (ou recuperação convencional) é um método utilizado para o aumento do fator de recuperação de um campo, sendo em grande parte dos casos responsável pela viabilidade econômica do seu projeto de desenvolvimento. Esta viabilidade pode ser medida pela quantidade de água produzida associada ao óleo, alcançando valores na ordem de 5 % em volume, no início da produção, ou até mesmo atingindo valores bastante próximos de 100 % ao fim da vida econômica do poço (FIGUEREDO, 2010).

Como já mencionado, as alternativas usualmente adotadas para o destino das águas produzidas são o descarte, a injeção e o reuso. Em todos os casos, há necessidade de tratamento específico a fim de atender as demandas ambientais, operacionais e/ou da atividade produtiva que a utilizará como insumo.

O descarte, direto ou indireto, de água produzida deve obedecer às condições, padrões e exigências dispostos na Resolução CONAMA Nº 393/2007 e não acarrete ao mar, no entorno do ponto de lançamento, características diversas da classe de enquadramento para a área definida, com exceção da zona de mistura. Visto que as águas salinas, na área em que se localizam as plataformas, são consideradas Águas Salinas de Classe 1, os limites de concentração de elementos inorgânicos das águas de produção a serem descartadas devem obedecer ao CONAMA Nº 357/2005. Na Tabela 1 encontram-se os limites estabelecidos pelo CONAMA para alguns elementos em águas salinas de Classe 1. No Brasil, no ano de 2013, foram descartados no mar cerca de 123 milhões de m³ de água de produção, volume superior ao de óleo produzido (aproximadamente 107 milhões de m³). Os empreendimentos localizados na Bacia de Campos foram responsáveis pelo descarte de 97 % deste quantitativo e 87 % da produção total de petróleo para o mesmo ano (GOMES, 2014).

Tabela 1 - Padrão para água salina segundo as resoluções Conama 393 e 357.

Metal	Teor (mg L⁻¹)
Arsênio total	0,010
Cádmio total	0,005
Chumbo total	0,010
Cromo total	0,050
Ferro dissolvido	0,300
Zinco total	0,090

Fonte: Adaptado do CONAMA (2005).

3.2.1 Características da composição da água de produção

A composição da água de produção é complexa e variada, além disso, depende fortemente do campo gerador de petróleo, dado que a água esteve em contato com as formações geológicas por milhões de anos (DUDÁŠOVÁ *et al.*, 2009).

A água de produção possui os mesmos sais e metais presentes na água do mar, porém em concentrações e razões muito superiores (cerca de até 1.000 vezes maior), que refletem a idade do poço (FIGUEREDO, 2010). A salinidade da água de produção pode variar de poucas partes por mil para concentrações muito saturadas, acima de 300 mg L⁻¹, muito superior à salinidade normal da água do mar de 32 a 36 mg L⁻¹, o que ocorre na maioria dos diferentes campos de produção, devido à dissolução do sal das formações rochosas durante o período de represamento, contribuindo para o alto potencial de toxicidade deste efluente e tornando-o mais denso que a água do ambiente marinho (FARAG; HARPER, 2014).

A água produzida apresenta composição variada, geralmente, trata-se de uma mistura complexa de compostos químicos orgânicos e inorgânicos. Os compostos orgânicos são os mais abundantes na água produzida, dentre eles podemos destacar benzeno, tolueno, etilbenzeno e xileno (BTEX), naftalenos,

fenantrenos e dibenzotiofenos (NFD), hidrocarbonetos poliaromáticos (HPA), fenóis e ácidos carboxílicos. Os hidrocarbonetos são altamente insolúveis na água, de modo que a maior parte do óleo presente na água de produção está sob a forma dispersa (EKINS; VANNER; FIREBRACE, 2007).

Os principais compostos inorgânicos contidos na água de produção são: Sódio, Potássio, Cálcio, Magnésio, Bário, Estrôncio, Ferro, Cloreto, Sulfato, Sulfeto, Carbonato, Bicarbonato. Sendo estes íons responsáveis pelo potencial de incrustação dessas águas. Além destes, estas águas também contêm traços de vários metais pesados tais como: Cádmio, Cromo, Cobre, Chumbo, Níquel e Prata. Os radionuclídeos encontrados nas águas produzidas nos campos de petróleo estão normalmente associados às ocorrências naturais de materiais radioativos. A radioatividade dessas águas se deve a presença de traços dos íons de Potássio-40, Urânio-238, Tório-232, Rádio-226 e Rádio-228 (OLIVEIRA; OLIVEIRA, 2000).

Durante o processamento do petróleo, uma grande variedade de produtos químicos, conhecidos como aditivos, são adicionados aos fluídos visando resolver ou prevenir problemas operacionais. Em cada sistema de produção, estes aditivos são empregados de acordo com as necessidades, gerando efluentes com diferentes características físico-químicas. Dentre os aditivos adicionados durante os processos de produção de petróleo estão: inibidores de incrustação, inibidores de corrosão, biocidas, desemulsificantes, aditivos para o tratamento de água (coagulantes e floculantes), inibidores de deposição de parafinas/asfaltenos e antiespumantes (LIMA, 2004).

A Tabela 2 apresenta os dados da caracterização da água produzida tratada e descartada por algumas plataformas brasileiras nos anos 2005 e 2006, realizada por Gabardo (2007).

Tabela 2 – Caracterização dos principais parâmetros da água produzida.

Parâmetros	Valores Mínimos (mg L⁻¹)	Valores Máximos (mg L⁻¹)
Salinidade	38.182	179.766
Sulfatos	17	2.243
Cloretos	23.170	109.089
Bicarbonatos	115	730
Benzeno	0,625	13,462
Tolueno	0,484	5,979
Total BTEX	1,397	19,991
Ácido acético	45	783
Bário	0,4	45,0
Cádmio	<0,001	<0,02
Cobre	0,01	0,29
Ferro	0,04	17,0
Manganês	0,04	5,89
Prata	<0,001	<0,003
Zinco	<0,2	0,05
²³⁶ Rádio	0,02	10,9

Fonte: Adaptado de Gabardo (2007).

3.3 Ferro

O ferro é o quarto elemento mais abundante da crosta terrestre, onde sua quantidade é menor apenas que a do oxigênio, silício e alumínio. O ferro é o metal mais utilizado dentre todos os metais. Para as plantas e os animais, o ferro é o elemento mais importante dentre os metais de transição. Sua importância biológica

reside na variedade de funções que seus compostos desempenham, por exemplo, no transporte de elétrons em plantas e animais, no transporte de oxigênio no sangue dos mamíferos, no armazenamento de oxigênio. Os principais estados de oxidação de Fe são (+2) e (+3), podendo formar diversos tipos de complexos (LEE, 1999).

O ferro usualmente ocorre como bicarbonato de ferro ($\text{Fe}(\text{HCO}_3)_2$) e cloreto de ferro (FeCl_2) ou, em porções moderadas, sob a forma de sulfato de ferro (FeSO_4), quando então, é responsável pela formação de água ácida de natureza muito corrosiva. Na forma iônica, ocorre como íon ferroso (Fe^{2+}) e como íon férrico (Fe^{3+}). De um modo geral pode-se afirmar que, águas que contêm menos do que $0,20 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro não produzirão efeitos danosos na maioria dos fins a que se destinam; águas que contêm de $0,20$ a $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro, são de natureza duvidosa; e águas que contêm mais do que $0,50 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro, certamente causarão problemas (FIGUEREDO, 2010)

Pequenas quantidades de ferro são essenciais tanto para animais como para vegetais, porém, o ferro passa a ser tóxico em quantidade superior à necessárias para estes seres vivos (LEE, 1999). O ferro pode causar alguns problemas, tais como o desenvolvimento de depósitos em canalizações e crescimento de ferro-bactérias, provocando a contaminação biológica da água (FURTADO, 2007).

A determinação de elementos traço ($< 100 \text{ mg L}^{-1}$) é geralmente realizada por técnicas espectrométricas, como espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS), espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). A FAAS, apesar de ser monoelementar e ter menor sensibilidade quando comparada a GFAAS e ICP-MS, é uma técnica relativamente de baixo custo e simples, não exigindo operadores tão especializados como as demais técnicas citadas (BEZERRA; ARRUDA; FERREIRA, 2005).

De acordo com a composição apresentada, as águas de produção contêm altos teores de sais, em muitos casos a salinidade é muito superior à da água do mar, isto dificulta a quantificação dos constituintes inorgânicos por técnicas

espectroanalíticas. Normalmente a amostra deve ser diluída, ou o analito deve passar por um processo de separação da matriz, para evitar problemas de obstrução do nebulizador, deposição no queimador (ou tocha do plasma) ou interferências iônicas causadas pela alta concentração de metais alcalinos contidos nesse tipo de matriz. Desse modo, o emprego da extração em ponto nuvem pode ser uma estratégia para remover o ferro da matriz complexa que constitui a água de produção, possibilitando a medição confiável deste analito usando a técnica de FAAS (BEZERRA; ARRUDA; FERREIRA, 2005).

3.4 Extração em ponto nuvem

Mesmo com os grandes progressos alcançados no desenvolvimento de equipamentos analíticos altamente sensíveis, seletivos e com elevada frequência analítica, poucas são as técnicas que possibilitam a análise direta de uma amostra, ou seja, sem que esta tenha que passar por qualquer tratamento prévio. Uma matriz, a depender de sua complexidade, pode danificar o instrumento utilizado para sua análise ou inviabilizar a determinação do analito presente na amostra. Além disso, a espécie de interesse pode estar presente em uma concentração muito abaixo do limite de detecção da técnica disponível para análise (BEZERRA; FERREIRA, 2006). Para algumas matrizes é necessário um elevado fator de diluição a fim de minimizar as interferências, o que ocasiona aumento do limite de detecção (LD) do método utilizado (COELHO; ARRUDA, 2005). Desse modo, no desenvolvimento de um método analítico para determinação de espécies químicas em amostras complexas e em concentrações abaixo do limite de detecção da técnica, as etapas de separação e pré-concentração tornam-se imprescindíveis. Estas etapas visam minimizar ou até mesmo eliminar os efeitos causados por contaminantes ou por espécies interferentes presentes na matriz da amostra.

Entre as técnicas de separação e extração, destacam-se a extração em fase sólida (SPE), a coprecipitação, a extração líquido-líquido convencional (LLE) e a extração líquido-líquido não convencional, por membranas ou ponto nuvem. No entanto, em grande parte dos procedimentos baseados na LLE convencional são empregadas elevadas quantidades de solventes (PEREIRA; ARRUDA, 2003).

A técnica de extração em ponto nuvem (EPN) é uma técnica de separação, pré-concentração e extração. Essa técnica é caracterizada por ser eficiente, de baixo custo e está de acordo com os princípios da química verde. Dentre suas vantagens, destaca-se o uso de surfactante como uma alternativa aos solventes orgânicos (DURUKAN *et al.*, 2011). Quando comparada à extração por solvente convencional, a EPN apresenta fatores de extração e pré-concentração compatíveis, além de vantagens como segurança operacional, em razão da baixa inflamabilidade do surfactante, baixa toxicidade para o analista e para o ambiente. Esse método de extração vem sendo aplicado na separação e pré-concentração de metais e compostos orgânicos em amostras complexas, tais como amostras ambientais e biológicas por apresentar um elevado fator de pré-concentração quando o analito é transferido a partir de um grande volume de solução original para um volume reduzido de fase rica em surfactante (BEZERRA *et al.*, 2007).

O princípio da EPN baseia-se no fenômeno em que uma solução aquosa de surfactante torna-se turva por adição de uma substância apropriada ou por alteração de algumas de suas propriedades, tais como a temperatura ou a pressão. O surgimento da turbidez ocorre porque o surfactante atinge seu ponto nuvem. Neste ponto, a solução separa-se em duas fases distintas: uma rica em surfactante e de pequeno volume, contendo o analito orgânico ou inorgânico desejado, e outra fase aquosa (a solução da matriz) de grande volume, que deve ser descartada (BEZERRA *et al.*, 2006).

Também chamados de tensoativos, os surfactantes são de fundamental importância no processo de EPN. Essas substâncias têm a capacidade de modificar o meio reacional, permitindo solubilizar espécies de baixa solubilidade ou promover um novo meio que pode modificar a velocidade reacional. As principais características do uso de surfactantes estão relacionadas à formação de ambientes organizados, também conhecidos como ambientes micelares (BALIZA *et al.*, 2009).

Os surfactantes são substâncias orgânicas anfifílicas, apresentando uma cadeia longa de hidrocarboneto hidrofóbico e um pequeno grupo polar. Um surfactante típico tem uma estrutura RX, onde R é uma cadeia hidrofóbica, que pode ter de 8 a 18 átomos de carbono, e X é o grupo polar (hidrofílico) ou iônico. Dependendo de X, os surfactantes podem ser classificados como não-iônicos,

catiônicos, aniônicos ou anfóteros. Um surfactante catiônico possui em geral a fórmula $R_nX^+Y^-$, onde R representa uma ou mais cadeias hidrofóbicas, X é um elemento capaz de formar uma estrutura catiônica e Y é um contra íon. Em princípio, X pode ser N, P, S, As, Te, Sb, Bi e os halogênios. Dentre os surfactantes aniônicos mais frequentemente utilizados, estão aqueles que possuem sais de ácidos carboxílicos monopróticos (ácidos graxos) ou polipróticos com metais alcalinos ou alcalinos terrosos, ácidos como sulfúrico, sulfônico e fosfórico contendo um substituinte de hidrocarboneto saturado ou insaturado. Para os anfóteros (os quais possuem grupos aniônicos e catiônicos no meio hidrofóbico), e dependendo do pH da solução e da estrutura, pode prevalecer a espécie aniônica, catiônica ou neutra. Os surfactantes não-iônicos são derivados do polioxietileno e polioxipropileno (de compostos com alquil fenol e álcool, ésteres de ácidos graxos, alquilaminas, amidas e mercaptanas) ou poliálcoois, ésteres de carboidratos, amidas de álcoois graxos e óxidos de amidas graxas (MANIASSO, 2001). Na Tabela 2 estão os principais surfactantes empregados para o estabelecimento de ambientes organizados visando melhoria de desempenho em métodos analíticos.

Tabela 3 - Agentes tensoativos de uso comum em Química Analítica. (Continua).

Tipo	Surfactante
Catiônicos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
	Brometo de hexadecil-trimetilamônio (CTABr)
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{---}\text{C}_6\text{H}_5\text{---Cl}^-$
	Cloreto de benzil-hexadecil-dimetilamônio (CBzCl)

Tabela 2 - Agentes tensoativos de uso comum em Química Analítica. (Conclusão).

Tipo	Surfactante
Aniônicos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{SO}_4^- \text{Na}^+$
	Dodecil Sulfato de Sódio (SDS)
	$[\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OCO}]_2\text{CHSO}_3^- \text{Na}^+$
	Bis(2-etil-hexil)sulfossuccinato de sódio (AOT)
Anfóteros	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{OSO}_3^-$
	3-(dodecildimetil amônio) propano 1 sulfato (SB -12)
	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2)_3\text{COO}^-$
	4-(dodecildimetil amônio) butirato (DAB)
Não iônicos	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{23}\text{OH}$
	Polioxietileno (23) dodecanol (BRIJ 35)
	$\text{CH}_3\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)_2\text{—}\langle \text{C}_6\text{H}_4 \rangle\text{—O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{7-8}\text{H}$
	Éter(1,1,3,3tetrametilbutil)fenil-(7-8)-polioxietilênico (Triton X-114)

Fonte: Adaptado de Maniasso (2001).

A combinação de grupos hidrofílicos e hidrofóbicos na mesma molécula fornece ao surfactante uma propriedade de dissolução em água e em outros solventes. Essa característica oposta (porção hidrofóbica e porção hidrofílica) em uma mesma molécula leva a um fenômeno de associação espontânea, a partir de uma determinada concentração do surfactante, que é conhecida como concentração micelar crítica (CMC). Acima dessa concentração são formados agregados

denominados micelas (BEZERRA; ARRUDA; FERREIRA, 2005). Embora o fenômeno de separação de fases possa ocorrer com surfactantes anfóteros e em alguns casos com surfactantes iônicos, ele é mais observado com surfactantes do tipo não-iônicos. Os surfactantes não-iônicos apresentam uma cadeia hidrocarbônica suficientemente grande que reduz sua solubilidade em água e o seu grupo polar não é extremamente ativo, evitando interações eletrostáticas resultantes de uma repulsão entre as partes hidrofílicas das moléculas, facilitando a formação de micelas. Na Tabela 3 são citadas as propriedades de soluções aquosas de alguns dos surfactantes não iônicos empregados na EPN (QUINA *et al.*, 1999).

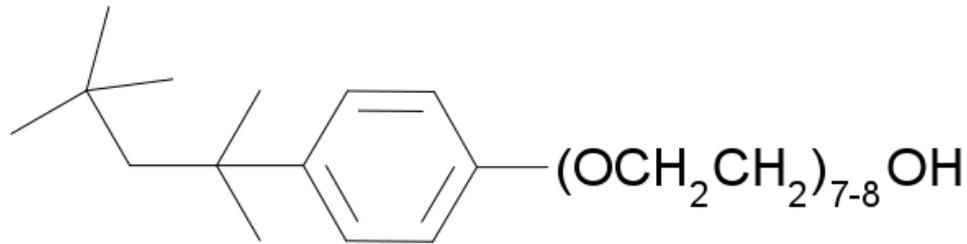
Tabela 4 - Propriedades das soluções aquosas de alguns surfactantes empregados para a EPN.

Surfactante	CMC (mmol L⁻¹)	Temperatura de ponto nuvem (°C)
Triton X-100	0,17 - 0,30	64 - 65
Triton X-114	0,20 - 0,35	23 - 25
PONPE 7,5	0,085	5 - 20
PONPE 10	0,07 - 0,085	62 - 65
Brij 35	0,06 - 0,10	> 100
Brij 56	0,0006	64 - 69

Fonte: Adaptado de Bezerra; Bruns; Ferreira (2006).

Os surfactantes não-iônicos do tipo éteres octilfenóxi-polioxi-etenados, também conhecidos como Tritons, são os mais empregados para análise de metais utilizando EPN. Estes surfactantes apresentam baixa temperatura de ponto nuvem, biodegradabilidade, não são voláteis, baixa toxicidade e disponibilidade comercial (ALTUNAY; GÜRKAN, 2015). A Figura 1 ilustra a fórmula estrutural do Triton X-114, surfactante que foi empregado neste estudo.

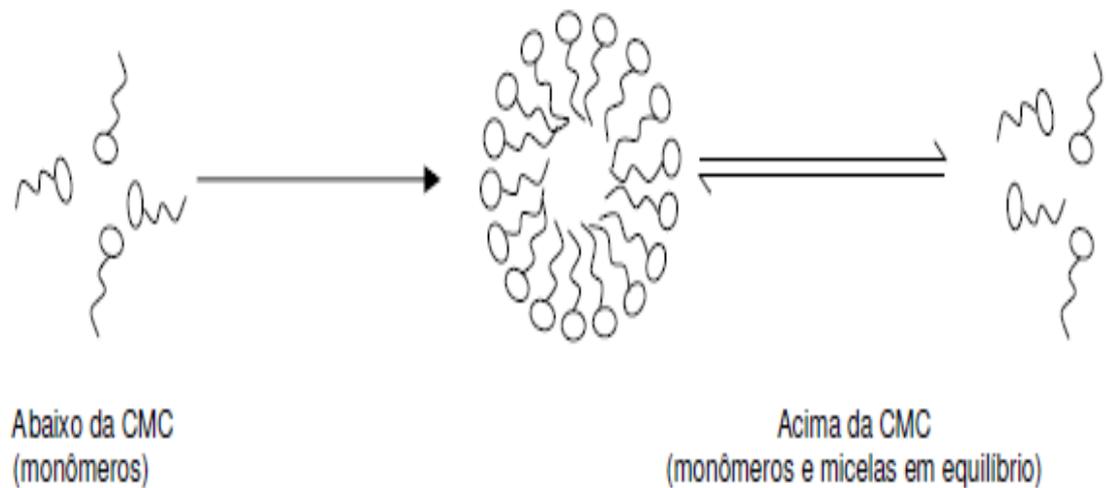
Figura 1 - Fórmula estrutural do surfactante Triton X-114 (octilfenoxipolietoxietanol).



Fonte: Elaborada pela a autora.

A CMC não é uma concentração única e sim uma estreita faixa de concentração. Abaixo da CMC, o surfactante está predominantemente na forma de monômeros não associados. Porém, quando a CMC é ultrapassada, o processo de formação dos agregados micelares é favorecido (Figura 2). As micelas não são estruturas estáticas, mas um equilíbrio dinâmico entre micelas e monômeros mantém aproximadamente constante a concentração depois de atingida a CMC. A CMC é uma propriedade intrínseca do surfactante e depende de alguns fatores, incluindo a estrutura do surfactante (tamanho da cadeia hidrocarbônica, presença de ramificações, duplas ligações ou anéis aromáticos) e condições experimentais (temperatura, concentrações, entre outros) (PALEOLOGOS; GIOKAS; KARAYANNIS, 2005). As micelas são termodinamicamente estáveis e facilmente reprodutíveis, mas podem ser destruídas pela diluição em água, quando a concentração atingida estiver abaixo da CMC (BEZERRA; ARRUDA; FERREIRA, 2005). A presença de eletrólitos na fase aquosa pode interferir na formação das micelas, dependendo das características do eletrólito. Segundo Hinze e Pramauro (1993), eletrólitos como nitratos, iodetos e tiocianatos têm efeito *salting-in*, aumentando a temperatura do ponto nuvem, enquanto que eletrólitos tais como cloretos, sulfatos e carbonatos tem efeito *salting-out*, reduzindo a temperatura de ponto nuvem, facilitando assim o processo de separação de fases.

Figura 2 - Formação de um agregado micelar.



Fonte: Bezerra (2006).

Após a formação de micelas, isto é, tendo atingido a CMC, as suspensões aquosas de surfactantes não-iônicos e anfóteros quando aquecidas acima de uma determinada temperatura, tornam-se turvas. Essa temperatura é conhecida como ponto nuvem ou ponto de turbidez. Acima dessa temperatura a suspensão separa-se em duas fases isotrópicas: uma de pequeno volume, rica em surfactante; e outra fase aquosa com pequena quantidade de surfactante em concentração igual a CMC (CORDERO *et al.*, 1993; SAMADDAR; SEN, 2014). O ponto nuvem é muito sensível à presença de aditivos no sistema, estes podem modificar a interação com o surfactante, alterar a CMC, o tamanho das micelas e o comportamento das fases (SHARMA; PATIL; RAKSHIT, 2003). Tais aditivos incluem: outros surfactantes, não-iônicos ou iônicos, eletrólitos dissolvidos (GU; GALERA-GÓMEZ, 1995; SCHOTT, 1997) ou aditivos orgânicos (LÓPEZ-GRÍO *et al.*, 2000).

A separação física das fases é facilitada pela diferença de densidade entre ambas. Esse processo é reversível: ao resfriar a mistura a uma temperatura abaixo do ponto nuvem o sistema deixa de ficar turvo (QUINA; HINZE, 1999).

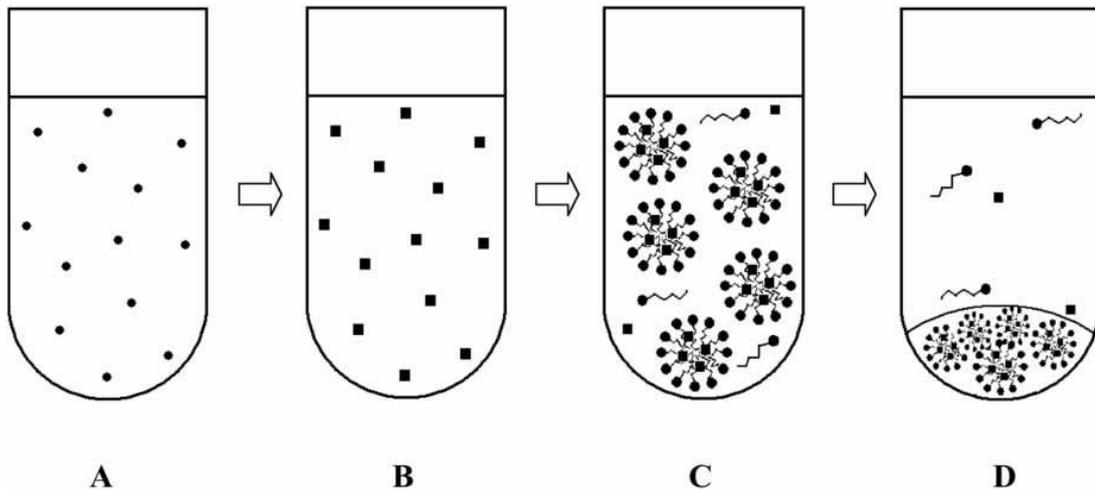
O mecanismo de formação do ponto nuvem não está completamente elucidado e ainda é motivo de controvérsias na literatura científica. Alguns autores sugerem que o fenômeno ocorre em função do aumento no número de agregação da micela quando a temperatura é aumentada (LINDMAN; WENNESTROM, 1991).

Segundo Kjellander e colaboradores, em temperaturas abaixo do ponto nuvem, cada molécula de surfactante é envolvida por uma camada de moléculas de água bem organizada, formando ligações de hidrogênio com os grupos polares dos surfactantes não-iônicos. Em temperaturas elevadas, o aumento da entropia causa a desidratação das cadeias de polioxietileno, destruindo a camada de moléculas de água, predominando então as fracas forças de van der Waals entre as moléculas de surfactante. Isso leva à formação de aglomerados micelares e, conseqüentemente, à separação das fases (STALIKAS, 2002). Corti e Mineiro (1984) justificam que o aumento do tamanho das micelas e a desidratação da camada externa das mesmas são ocasionados pelo aumento da temperatura, tal fato é responsável pelo fenômeno de separação das fases. Quina e Hinze descrevem que a separação das fases ocorre devido à competição entre a entropia, que favorece a miscibilidade das micelas em água, e a entalpia, que favorece a separação das micelas da água. Estudos práticos e teóricos recentes envolvendo surfactantes não iônicos indicaram que a separação ocorre devido à formação de redes micelares, ou que interações fortemente dependentes da orientação (ligação de hidrogênio) entre as moléculas de água e as moléculas do surfactante podem ser responsáveis por esse fenômeno ainda pouco elucidado (MUKHERJEE *et al.*, 2011).

3.4.1 Extração em ponto nuvem para determinação de espécies inorgânicas

A EPN para separação de analitos inorgânicos vem sendo aplicada quase exclusivamente a espécies metálicas (BEZERRA; FERREIRA, 2006). A pré-concentração e a extração de metais, utilizando a EPN, baseia-se nas seguintes etapas: formação do complexo metálico, adição do surfactante, aquecimento, centrifugação, separação das fases e pequena diluição da fase rica em surfactante (Figura 3). Cada uma dessas etapas é desenvolvida e otimizada de forma específica, com base nos metais a serem determinados, tendo por objetivo uma maior eficiência de extração e pré-concentração (BEZERRA; CONCEIÇÃO; FERREIRA, 2006; SAMADDAR; SEN, 2014).

Figura 3 - Representação esquemática de uma EPN de metal para pré-concentração: (A) solução original com metais (círculos) em baixa concentração; (B) quelatos (Quadrados), formado por adição de reagente de complexação na solução da matriz, (C) surfactante na solução para aprisionamento dos quelatos metálicos para formar núcleos micelares; e (D) na fase micelar segregada após o aquecimento e separação, após a centrifugação.



Fonte: Bezerra; Arruda; Ferreira (2005).

A etapa de complexação do metal se faz necessária no caso de pré-concentração de íons metálicos, visto que para ser capturado no núcleo das micelas, o qual é também altamente hidrofóbico, é necessária a formação de uma espécie sem cargas. Quando estão envolvidas espécies com características metálicas, as quais são hidrofílicas, agentes complexantes são usados para produzir espécies hidrofóbicas (STALIKAS, 2002).

Diversos parâmetros experimentais devem ser avaliados quando a EPN é empregada, incluindo o pH, as concentrações do agente complexante e surfactante, dentre outros. Nesse sentido, a otimização dos experimentos de forma multivariada é uma boa maneira de encontrar as melhores condições experimentais, permitindo obter o máximo de informação a respeito das possibilidades de interações entre as variáveis. Ela representa também uma abordagem mais econômica, visto que o número de experimentos pode ser significativamente reduzido. Por outro lado, a otimização univariada tradicional pode ser um processo demorado e trabalhoso, requerendo vários experimentos para ser executada e pode negligenciar as possíveis interações entre as variáveis (NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2010).

Além disso, as características da técnica de determinação e quantificação também devem ser levadas em consideração no desenvolvimento do método. Após a obtenção da fase rica em surfactante, diversas técnicas podem ser utilizadas para a quantificação do analito, incluindo ICP OES, ICP-MS, FAAS, GFAAS e a espectrometria de absorção atômica com geração química de vapor (VGAAS). As técnicas de espectrometria de absorção atômica são bastante empregadas para a determinação de elementos em solução submetida à EPN. Principalmente a FAAS, pela maior simplicidade de uso e mais baixo custo de operação em relação às outras técnicas (BEZERRA; FERREIRA, 2006).

3.4.2 Aplicação da Extração em Ponto Nuvem

O primeiro trabalho com respeito à aplicação da EPN foi publicado por Watanabe e Tanaka em 1978. Nesse trabalho foi utilizado 1-(2-pirolidazo-2-naftol) (PAN) como agente complexante, enquanto que o surfactante foi o PONPE 7,5 para concentrar íons metálicos em água potável. Os autores constataram que os complexos metálicos foram efetivamente pré-concentrados em um pequeno volume da fase rica em surfactante. A EPN foi aplicada pela primeira vez para biomoléculas hidrofóbicas por Bordier em 1981, em que foram separadas proteínas hidrofóbicas de uma membrana celular, mediante uso de um surfactante da série dos Tritons (Triton X-114).

Deste então, esse método de extração vem sendo aplicado na separação e pré-concentração de metais em amostras complexas, tais como amostras ambientais e biológicas por apresentar um elevado fator de pré-concentração quando o analito é transferido a partir de um grande volume de solução original para um volume reduzido de fase rica em surfactante (BEZERRA *et al.*, 2007). Na literatura são encontrados diversos trabalhos aplicando a EPN, utilizando o PAN como agente complexante, o Triton X-114 como surfactante, analisando ferro e outros elementos inorgânicos em diversas matrizes, incluindo a água de produção e utilizando diversas técnicas espectrométricas, tais como os que estão representados na Tabela 4.

Tabela 5 - Diversas aplicações da EPN relatadas na literatura. (Continua).

Analito	Agente complexante	Surfactante	Matriz	Técnica de análise	Referência
Mg	TAR	Triton X-114	Água de produção	FAAS	BEZERRA; FERREIRA, 2006
Cd, Cr, Cu, Mn, Ni e Pb	Br-PADAP	Triton X-114	Água de produção	ICP OES	BEZERRA; BRUNS; FERREIRA, 2006
Cd, Co, Cr e Mg	Ditizona	Triton X-114	Água de produção	IPC OES	BEZERRA <i>et al.</i> , 2007
Ni, Cd, Cu e Pb	NaDDTC	Triton X-114	Água de produção	ICP OES	ESCALEIRA; SANTELLI; OLIVEIRA, 2009
Mg	quinalizarin	Triton X-114	Água e alimentos	FAAS	GOUDA, 2014
Cu	PAN	Triton X-114	Soro	FAAS	ARAIN <i>et al.</i> , 2014
Cd, Ni e Zn	PAN	Triton X-114	Alimento e água	FAAS	GALBEIRO; GARCIA; GAUBEUR, 2014
As, Cd, Ni e Pb	APDC	Triton X-114	Saliva artificial de fumantes	ETAA	ARAIN <i>et al.</i> , 2014
Zn e Cd	TTDM	Triton X-114	Urina, soro sanguíneo e água	FAAS	SHOKROLLAHI <i>et al.</i> , 2013

Tabela 4 – Diversas aplicações da EPN relatadas na literatura. (Conclusão).

Analito	Agente complexante	Surfactante	Matriz	Técnica de análise	Referência
Especiação de Cr	DPC	SDS e Triton X-114	Água	ETAA	EZODDIN; SHEMIRANI; KHANI, 2010
Al	XB	Triton X-114	Água	FAAS	ULUSOY <i>et al.</i> , 2011
Fe e Cu	ECR	Triton X-114	Alimentos	FAAS	DURUKAN <i>et al.</i> , 2011
Fe	5-Br-PADAP	Triton X-114	Cerveja	FAAS	FILIK; GIRAY, 2012
Fe e Cu	Neutral Red, NR	Triton X-114	Pimenta	FAAS	SAHIN; TOKGOZ; BEKTAS, 2010
Hg	5-Br-PADAP	PONPE 5,0	Água	ICP OES	WUILLOUD <i>et al.</i> , 2011

Fonte: Elaborada pela autora.

3.5 Técnicas de planejamentos experimentais e otimização

No planejamento de qualquer experimento, o primeiro passo é decidir quais são os fatores e as respostas de interesse. Os fatores, em geral, são variáveis que o experimentador tem condições de controlar. Podem ser qualitativos ou quantitativos. As respostas são as variáveis de interesse e que serão, ou não,

afetadas por modificações provocadas nos fatores. Também podem ser quantitativas ou qualitativas (NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2010).

Na otimização de um procedimento analítico existe a necessidade de ajustar muitas variáveis para obter as melhores condições para a análise. Para isso, existem duas metodologias de otimização de métodos analíticos: a univariada, onde cada fator é otimizado por vez, fixando-se em um determinado valor e variando os outros fatores envolvidos no processo. Este método é relativamente simples e de fácil interpretação, porém requer uma demanda maior de tempo de estudo, um maior gasto de reagentes, além de não considerar as interações que ocorrem entre os fatores. A outra maneira de otimizar um método é através da otimização multivariada, onde todos os fatores são variados simultaneamente, e as condições ótimas de trabalho são encontradas através de recursos matemáticos e estatísticos. Essa otimização multivariada permite reconhecer se existe alguma interação entre os fatores estudados, além de ser mais efetivo e mais econômico, pois o número de experimentos é reduzido. A desvantagem dessa otimização está na maior dificuldade de interpretação dos dados gerados, entretanto muitos *softwares* possuem recursos que facilitam a interpretação desses dados (FERREIRA *et al.*, 2003).

Uma das ferramentas multivariadas mais utilizadas é o planejamento fatorial, no qual estão envolvidos k fatores, ou variáveis, cada um deles presente em n diferentes níveis. Assim, na existência de k fatores, cada um com n níveis tem-se n^k ensaios a serem realizados. Este é usado para verificar a significância preliminar das variáveis sobre a resposta no sistema em estudo. Neste procedimento, os efeitos principais e de interação das variáveis no intervalo estudado são estimados sendo essa uma das maiores vantagens da otimização multivariada comparada à univariada. Entretanto, se o número de variáveis a ser investigado se tornar grande, isto também aumentará o número de experimentos. Para evitar o custo financeiro e também o tempo na realização do grande número de experimentos necessários no planejamento fatorial, utiliza-se outros planejamentos experimentais, tais como o fatorial fracionado (frações de experimentos completos). Fazendo a escolha adequada, é então possível determinar, não somente o efeito de cada fator, mas também o modo com que cada um deles interage com os demais. A utilização dos fatoriais fracionados permite a redução do número de observação do experimento

obtendo informações relevantes e confiáveis (NEVES; SCHVARTZMAN; JORDÃO, 2002).

3.5.1 Planejamento fatorial completo de dois níveis

O objetivo de um planejamento fatorial completo é identificar quais fatores têm influência ou não sobre a resposta. (LUNDSTEDT *et al.*, 1998)

Em um planejamento fatorial completo realizam-se experimentos em todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores. Se a combinação de k fatores é investigada em dois níveis (máximo e mínimo), um planejamento fatorial completo exige a realização de $2 \times 2 \times \dots \times 2 = 2^k$ ensaios diferentes, sendo chamado de planejamento fatorial 2^k .

Um exemplo do cálculo dos efeitos principais e secundários para um planejamento fatorial completo em dois níveis com três variáveis é apresentado abaixo. A matriz completa do planejamento 2^3 é representada na Tabela 5.

Tabela 6 - Matriz completa de um planejamento 2^3 com as interações entre as variáveis duas a duas.

Ensaio	A	B	C	AB	AC	BC	Resposta
1	(-)	(-)	(-)	(+)	(+)	(+)	Y1
2	(+)	(-)	(-)	(-)	(-)	(+)	Y2
3	(-)	(+)	(-)	(-)	(+)	(-)	Y3
4	(+)	(+)	(-)	(+)	(-)	(-)	Y4
5	(-)	(-)	(+)	(+)	(-)	(-)	Y5
6	(+)	(-)	(+)	(-)	(+)	(-)	Y6
7	(-)	(+)	(+)	(-)	(-)	(+)	Y7
8	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	(+)	Y8

Fonte: Elaborada pela autora.

3.5.2 Metodologia de Superfícies de Resposta

A metodologia de superfícies de resposta (MSR, do inglês *Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização desenvolvida pelo inglês George

Edward Pelham Box na década de 50 e consiste em um grupo de técnicas matemático-estatística utilizada para análise e modelagem de problemas, onde uma resposta particular é função de diversas variáveis e o principal objetivo é otimizar esta resposta (BEZERRA; MIRÓ; FERREIRA *et al.*, 2009)

A MSR possui duas etapas: modelagem e deslocamento, que são repetidas tantas vezes quantas forem necessárias, com o objetivo de atingir uma região ótima da superfície investigada. A modelagem normalmente é realizada ajustando-se modelos simples a respostas obtidas com planejamentos fatoriais ou planejamentos fatoriais ampliados. O deslocamento se dá sempre ao longo do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, que é a trajetória na qual a resposta varia de forma mais pronunciada (NETO; SCARMÍNIO; BRUNS, 2010).

A superfície trata-se de uma boa maneira de ilustrar graficamente a relação entre diferentes variáveis experimentais e as respostas, oferecendo informações imprescindíveis sobre o comportamento das variáveis na região estudada. O primeiro passo para aplicação da MSR é a obtenção de uma estimativa apropriada da relação funcional entre a resposta e os fatores estudados. A função polinomial deve representar uma boa descrição da relação entre os fatores e a resposta dentro de um domínio experimental delimitado (MONTGOMERY, 1996).

Basicamente os modelos polinomiais mais utilizados são de três tipos. Estes são discutidos e exemplificados abaixo com duas variáveis genéricas, A e B, Equação 1. O modelo polinomial mais simples contém, no máximo, termos de primeiro grau e descreve relações lineares entre as variáveis experimentais e as respostas:

$$Y = a + bA + cB + \text{resíduo} \quad (1)$$

O próximo nível de modelos polinomiais contém termos adicionais que descrevem a interação entre diferentes variáveis experimentais, Equação 2. Desta forma, o modelo de segunda ordem contém os seguintes termos:

$$Y = a + bA + cB + fAB + \text{resíduo} \quad (2)$$

Nas duas funções descritas acima Y é a resposta experimental, A e B representam as variáveis a serem otimizadas, **a** é um termo independente, **b** e **c**

representam coeficientes dos termos lineares e **f** é o coeficiente do termo de interação. O resíduo representa a diferença entre o resultado calculado (previsto) e o obtido experimentalmente.

Para um modelo polinomial ser capaz de determinar um ótimo (máximo ou mínimo), termos quadráticos devem fazer parte do mesmo. Uma função quadrática é uma solução mais adequada, pois é um modelo simples que pode descrever uma grande variedade de superfícies. A função polinomial abaixo, Equação 3, descreve um modelo quadrático, para as três variáveis A, B e C:

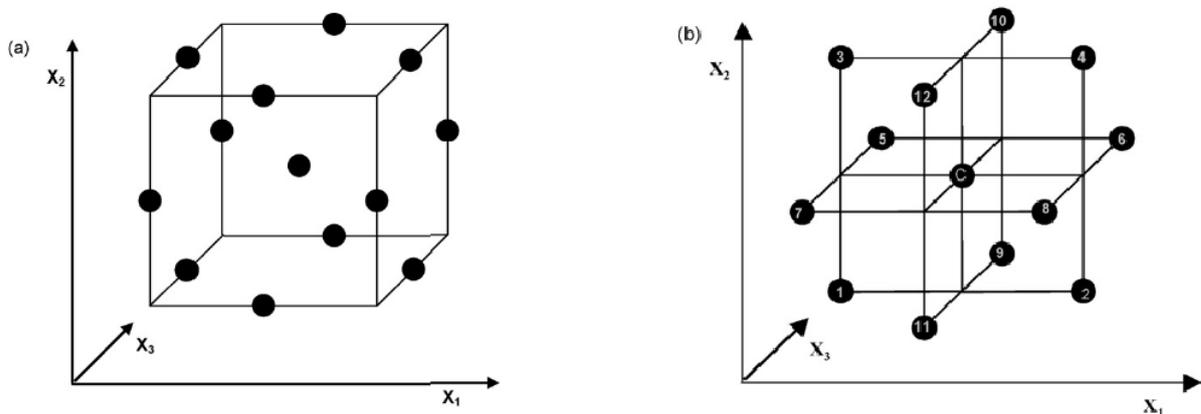
$$Y = a + bA + cB + dC + eAB + fBC + gAC + hA^2 + iB^2 + jC^2 + \text{resíduo} \quad (3)$$

Onde: Y é a resposta experimental, A, B e C são as variáveis a serem otimizadas, **a** é um termo independente, **b**, **c** e **d** representam coeficientes dos termos lineares, **e**, **f** e **g** são os coeficientes dos termos de interação e **h**, **i** e **j** são os coeficientes dos termos quadráticos. O resíduo representa a diferença entre o resultado calculado (previsto) e o obtido experimentalmente (BOSQUE-SENDRA *et al.*, 1995).

3.5.3 Planejamento Box-Behnken

Este modelo foi estabelecido por Box e Behnken, em 1960. O planejamento *Box-Behnken* é uma das mais conhecidas em metodologia de superfícies de resposta e são obtidos pela subtração de pontos de um planejamento fatorial de três níveis original (SANTOS *et al.*, 2007). *Box-Behnken* é um modelo de segunda ordem rotativo ou quase rotativo com base em três níveis fatoriais incompletos, produzindo um gráfico constituído por três partes. Dentro de cada parte, dois fatores são dispostos em um projeto completo de dois níveis, enquanto o nível do terceiro fator é fixado em zero. Os pontos estão situados na superfície de uma esfera centrada na origem do sistema de coordenadas e tangente ao ponto central de cada lado do cubo (FERREIRA *et al.*, 2007). *Box-Behnken* é um modelo esférico visto como um cubo (Figura 4a), que consiste de um ponto central e os pontos médios das arestas. No entanto, também pode ser elaborado como um modelo 2² fatorial e um ponto central (Figura 4b) (FERREIRA *et al.*, 2007).

Figura 4 - Planejamento *Box-Behnken*: (a) modelo esférico visto como um cubo e (b) modelo 2^2 fatorial e um ponto central.



Fonte: FERREIRA *et al.* (2007).

As principais características do planejamento *Box-Behnken* são (BEZERRA; MIRÓ; FERREIRA *et al.*, 2009):

- É aplicado quando o número de fatores é igual ou superior a três;
- O número de experimentos (N) necessários à aplicação do planejamento é dado por $N = 2k(k-1) + C$, onde k é o número de variáveis e C é o número de replicatas do ponto central;
- Os intervalos entre os níveis dos fatores estudados são uniformes;
- Todos os fatores são estudados a três níveis (-1, 0, +1);
- Não há ensaios onde as variáveis estejam todas em condições extremas, ou seja, todas em seu nível positivo ou todas em seu nível negativo.

Na literatura são encontrados trabalhos que obtiveram sucesso na otimização de alguns parâmetros da EPN usando o planejamento *Box-Behnken*, tais como: Maranhão e colaboradores (2007) determinaram Pb e Cd em urina, Yamaki e colaboradores (2011) determinam Co em remédios, Matos e colaboradores (2009) fazem especiação de Cr em água. O *Box-Behnken* tem a vantagem de não usar combinações de fatores em seus níveis mais baixos ou mais altos, simultaneamente. Então, este modelo é útil para evitar experimentos realizados sob condições extremas, para os quais muitas vezes são obtidos resultados insatisfatórios.

3.6 Absorção atômica com chama (FAAS)

A espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS) é uma das técnicas espectrométricas mais empregadas para determinações de metais em laboratórios de rotina devido as suas interferências serem bem conhecidas, sua facilidade de operação, seus baixos custos de aquisição e operação, em comparação com as técnicas de: espectrometria de massa com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES), a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GFAAS) (PYTLAKOWSKA; KOZIK; DABIOCH, 2013).

A FAAS utiliza basicamente o princípio de que átomos livres (estado gasoso) gerados em um atomizador são capazes de absorver radiação de frequência específica que é emitida por uma fonte espectral. Como essa absorção é diretamente relacionada com a quantidade de átomos presentes, conforme descrito pela lei de Lambert-Beer, há a possibilidade de quantificação do analito (BORGES *et al.*, 2003).

Em um espectrômetro de absorção atômica com chama utiliza-se um queimador de pré-mistura no qual a amostra, o oxidante e o combustível (geralmente ar e acetileno) são misturados antes de serem introduzidos na chama. A amostra em solução é aspirada por efeito Venturi por um nebulizador pneumático concêntrico para o interior da câmara de nebulização, originando um aerossol com partículas líquidas da solução da amostra dispersas nos gases que originarão a chama. O aerossol formado é então direcionado em alta velocidade contra anteparos que causam a quebra das gotículas em partículas menores (nebulização). O aerossol formado, o oxidante e o combustível geralmente passam por defletores que bloqueiam as gotículas maiores do líquido e o excesso do mesmo é retirado através de um dreno. As gotículas com diâmetros inferiores a 5 μm atingem a chama e uma série de processos físico-químicos geram a nuvem atômica que atenua o feixe de radiação incidente. A atenuação do feixe, i.e., a razão entre a intensidade do feixe incidente e a intensidade do feixe transmitido, é medida pelo detector. A intensidade de atenuação do feixe depende da concentração do analito, o que possibilita a análise quantitativa por FAAS. Contudo, o processo de nebulização é ineficiente e apenas cerca de 5 - 10 % da amostra aspirada é introduzida na chama,

sendo o restante descartado (HARRIS, 2012; SKOOG *et al.*, 2013). Além disso, o tempo médio de residência dos átomos gasosos na região de observação é baixo. Esses dois fatores afetam negativamente a sensibilidade da técnica, principalmente para os elementos mais refratários. Assim, trata-se de uma técnica ideal para análise elementar em níveis de mg L^{-1} quando é necessária a determinação de poucos elementos em um grande número de amostras.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentação

Um espectrofotômetro Thermo Scientific Genesys 10 S-UV-VIS com cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico foi empregado para obtenção dos espectros de absorção e estudo cinético da reação de complexação entre o ferro e o agente complexante PAN.

As determinações de Fe total foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica com chama modelo Varian AA24DFS. Esse equipamento possui lâmpada de deutério para correção do sinal de fundo. Utilizou-se lâmpada de catodo oco (HCL) de ferro Varian para as quantificações de ferro. Os parâmetros instrumentais utilizados estão apresentados na Tabela 6.

Tabela 7 - Parâmetros utilizados no FAAS para quantificação de ferro.

Parâmetro	Fe
Comprimento de onda (nm)	248,30
Resolução Espectral (nm)	0,20
Vazão de ar (L min ⁻¹)	10,00
Vazão do acetileno (L min ⁻¹)	2,00
Corrente da lâmpada de catodo oco (mA)	7,00

Fonte: Elaborada pela autora.

Para a medida do pH utilizou-se um potenciômetro (pH-meter), Analyser, modelo pH 300.

O sistema de aquecimento para a indução do ponto nuvem consistiu em um Becker de 1000 mL preenchido com água e aquecido em chapa elétrica à temperatura de 40 °C. As amostras, colocadas em tubos de polietileno de 50 mL, foram aquecidas para atingir o ponto nuvem nesse sistema. Para acelerar o processo de separação de fases, foi utilizada uma centrífuga (Quimis) para tubos.

4.2 Reagentes e soluções

Todas as soluções foram preparadas com água ultrapura (resistividade 18,2 M Ω cm) de um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, USA). Todos os recipientes de vidro e polipropileno foram descontaminados em banho 10 % v v⁻¹ HNO₃ (Vetec) por no mínimo 24 h e enxaguados com água ultrapura antes de serem usados nos experimentos. Todos reagentes usados foram de grau analítico.

Nos experimentos foram utilizados os seguintes reagentes:

- 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN)(Merck) como agente complexante;
- Acetato de sódio, CH₃COONa.3H₂O (Vetec);
- Ácido acético glacial, CH₃COOH (Synth);
- Álcool etílico, CH₃CH₂OH (Synth);
- Ácido Nítrico concentrado, HNO₃ 65 % m v⁻¹ (Vetec)
- Cloreto de Sódio, NaCl (Sigma);
- Dihidrogênio fosfato de potássio, KH₂PO₄ (Vetec);
- Hidróxido de sódio, NaOH (Synth);
- Triton X-114, C₃₀H₅₄O₉, (Acros Organics) como surfactante.

As soluções de referência de ferro foram preparadas a partir de diluições adequadas da solução estoque na concentração de 1000 mg L⁻¹ (Across Organics), todas em HNO₃ 0,1 % v v⁻¹.

4.2.1 Preparo de soluções

As soluções tampão acetato de pH 3,50 a 4,50 foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL, pela adição de uma solução 0,2 mol L⁻¹ de acetato de sódio e de uma solução 0,20 mol L⁻¹ de ácido acético, ajustando-se o volume final com água ultrapura de acordo com o pH desejado.

As soluções tampão fosfato de pH 6,0 a 8,0 foram preparadas em balões volumétricos de 100 mL, misturando-se uma solução 0,20 mol L⁻¹ de dihidrogênio fosfato de potássio com uma solução 0,20 mol L⁻¹ de hidróxido de sódio, aferindo-se o volume final com água ultrapura de acordo com o pH desejado.

A solução do complexante PAN 4 mmol L^{-1} foi preparada dissolvendo-se 0,1 g de PAN em 100 mL de álcool etílico.

A solução Triton X-114 10 % (m v^{-1}) foi empregada como surfactante na extração em ponto nuvem de ferro. Devido à alta viscosidade do reagente Triton X-114, o preparo de suas soluções através da medição de volumes do reagente foi inviável, portanto, optou-se por pesar o Triton X-114 para o preparo da solução do surfactante.

Uma solução de etanol 1:1 acidificada foi utilizada para diluir a fase rica da extração para um volume final de 5 mL, a fim de reduzir a viscosidade da amostra para evitar problemas de transporte na análise por FAAS. Foram misturados 50 mL de etanol com 50 mL de água deionizada e ao final foi adicionado 1 mL de ácido nítrico concentrado.

4.3 Amostras

As amostras de águas produzidas na extração de petróleo foram coletadas no Polo Industrial de Guamaré (Mossoró - RN), apresentando diferentes salinidades. As amostras foram armazenadas em frascos de polietileno, previamente descontaminados.

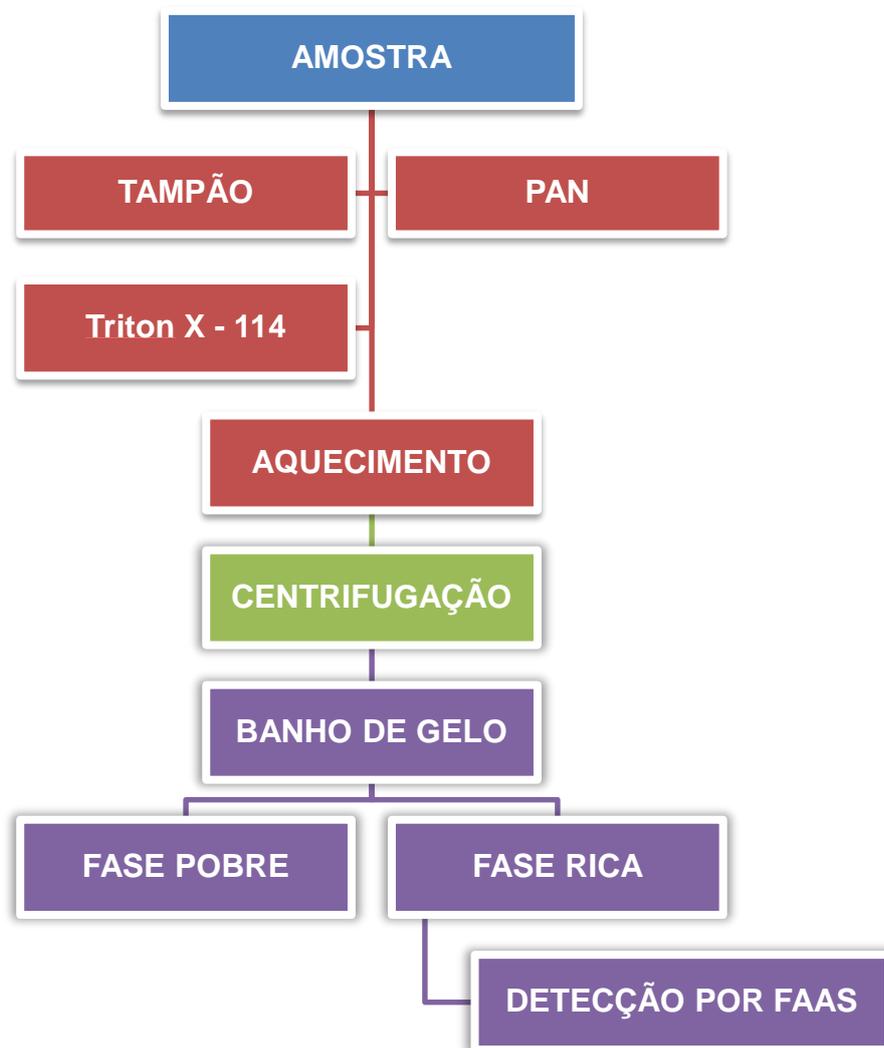
Após a coleta, as amostras foram filtradas, acidificadas com HNO_3 e conservadas em geladeira (aproximadamente $10 \text{ }^\circ\text{C}$) até o momento da análise.

4.4 Extração em ponto nuvem

Os experimentos de extração por ponto nuvem foram realizados em tubos de polipropileno, onde o volume inicial da amostra antes da pré-concentração foi de 45 mL. A este volume de amostra adicionou-se solução tampão para ajuste de pH e o agente complexante. A mistura foi submetida à agitação manual até a completa reação de complexação. Em seguida, foi acrescentado surfactante, o volume foi ajustado para 50 mL e fez-se nova agitação. Essa mistura foi conduzida à aquecimento em banho-maria a $40 \text{ }^\circ\text{C}$ por 30 min para atingir o ponto nuvem. Para a separação das fases, a amostra foi centrifugada. A fase rica em surfactante, por diferença de densidade, permanece no fundo do tubo. Após a centrifugação, a amostra foi resfriada a aproximadamente $6 \text{ }^\circ\text{C}$ em congelador por 15 min para

facilitar a remoção da fase pobre. Com a diminuição da temperatura, a fase rica em surfactante torna-se viscosa como um gel e a sua separação da fase aquosa foi efetuada simplesmente vertendo os tubos. Após a separação, a fase rica foi diluída para 5 mL com solução de etanol acidificada, com a finalidade de diminuir a viscosidade e permitir a determinação de Fe por FAAS. Na Figura 5 está apresentado o fluxograma do procedimento de EPN de ferro.

Figura 5 - Fluxograma do procedimento para a extração de ferro em ponto nuvem.



Fonte: Elaborada pela autora.

4.5 Espectro de absorção

A fim de avaliar o comprimento de onda de maior absorção do complexo formado entre o agente complexante PAN e o ferro, realizou-se a varredura do espectro de absorção na região de 450 a 800 nm. O espectro de absorção do complexo metálico com PAN foi obtido sem a extração em ponto nuvem. Foram

adicionados em frascos de 15 mL, 1 mL da solução tampão acetato (pH 4,0), 1 mL de solução de PAN 0,05 % (m v⁻¹) e 1,5 mL de solução 10 mg L⁻¹ de Fe. Solução chamada de branco foi obtida de forma análoga, porém sem a adição da solução do íon metálico. Os espectros de absorção (450-800 nm) foram obtidos utilizando cubeta de quartzo, com velocidade de varredura de 600 nm min⁻¹.

4.6 Definição do tempo de complexação

O tempo de complexação foi considerado como sendo o intervalo de tempo entre a adição do complexante PAN e a adição do surfactante Triton X-114.

Para avaliar o tempo mínimo necessário para a formação dos complexos metálicos, foram adicionados em frascos de 15 mL, 1 mL da solução tampão acetato 0,5 mol L⁻¹ (pH 4,0), 1 mL de solução de PAN 0,05 % (m v⁻¹) e 1,5 mL de solução 10 mg L⁻¹ de ferro. Após homogeneização, realizou-se o monitoramento da absorbância em função do tempo, no comprimento de onda de máxima absorção do complexo Fe-PAN.

4.7 Estudo da otimização da EPN

Para a otimização da EPN para ferro, foi realizado um planejamento fatorial completo 2^k visando identificar quais fatores têm efeito significativo sobre a resposta, posteriormente para maximizá-la empregou-se a metodologia de superfície de resposta com o planejamento *Box-Behnken*. O método de sinais e a análise de variância (ANOVA) foram utilizados para estimar os efeitos significativos principais e de interação dos fatores. Os dados experimentais foram processados usando os programas *Statgraphics* e *The Unscramble*.

Para este estudo usou-se uma solução analítica de cloreto de sódio 0,17 mol L⁻¹, para simular a salinidade de uma amostra real de água de produção. A concentração da solução de ferro empregada na etapa de otimização foi de 0,2 mg L⁻¹ de ferro e o procedimento usado foi o mesmo apresentado no subitem 4.4. Sendo esta etapa um estudo das melhores condições de extração e pré-concentração, não foi utilizada curva analítica para as medidas, apenas avaliou-se a intensidade de sinal das soluções.

A resposta dos ensaios foi avaliada em termos da absorvância gerada para o ferro na técnica de FAAS. A codificação dos resultados encontrados foi feita com base em um procedimento matemático conhecido como otimização de múltiplas respostas (*Multiple Response Optimization*), este permite que a resposta seja obtida como um resultado da combinação das respostas individuais através de uma medida adimensional.

4.7.1 Planejamento Fatorial Completo

Inicialmente, realizou-se um planejamento fatorial completo a fim de avaliar a influência de alguns fatores na extração em ponto nuvem. Os fatores estudados foram: pH de complexação, concentração do complexante (PAN), concentração do surfactante (Triton X-114) e tempo de centrifugação. Como o objetivo dessa etapa foi verificar o nível de influência dos fatores, foram escolhidos somente dois níveis para cada fator avaliado, o número de experimentos foram 2^4 , todos os experimentos foram realizados em duplicata para estimar o erro experimental. A fim de evitar a distorção estatística dos resultados, a ordem de realização dos mesmos foi aleatória. O procedimento usado foi o mesmo apresentado no subitem 4.4, utilizando uma solução de $0,2 \text{ mg L}^{-1}$ de ferro. A Tabela 7 apresenta a matriz do planejamento fatorial com níveis estudados para cada variável.

Tabela 8 - Matriz de Planejamento Fatorial Completo 24. (*Continua*).

Ensaio	pH	[PAN] (mmol L^{-1})	[Triton X-114] (%)	Tempo de centrifugação (min)
1	3,5 (-)	0,03 (-)	0,05 (-)	10
2	8,5 (+)	0,03 (-)	0,05 (-)	10
3	3,5 (-)	0,3 (+)	0,05 (-)	10
4	8,5 (+)	0,3 (+)	0,05 (-)	10
5	3,5 (-)	0,03 (-)	0,2 (+)	10
6	8,5 (+)	0,03 (-)	0,2 (+)	10
7	3,5 (-)	0,3 (+)	0,2 (+)	10

Tabela 7 - Matriz de Planejamento Fatorial Completo 24. (Conclusão).

Ensaio	pH	[PAN] (mmol L ⁻¹)	[Triton X-114] (%)	Tempo de centrifugação (min)
8	8,5 (+)	0,3 (+)	0,2 (+)	10
9	3,5 (-)	0,03 (-)	0,05 (-)	20
10	8,5 (+)	0,03 (-)	0,05 (-)	20
11	3,5 (-)	0,3 (+)	0,05 (-)	20
12	8,5 (+)	0,3 (+)	0,05 (-)	20
13	3,5 (-)	0,03 (-)	0,2 (+)	20
14	8,5 (+)	0,03 (-)	0,2 (+)	20
15	3,5 (-)	0,3 (+)	0,2 (+)	20
16	8,5 (+)	0,3 (+)	0,2 (+)	20

Fonte: Elaborada pela autora.

4.7.2 Planejamento Box-Behnken

Após avaliação das variáveis significativas, a otimização do método foi realizada através da metodologia de superfície de resposta, baseada na modelagem por mínimos quadrados, utilizando Planejamento *Box-Behnken* para três variáveis independentes. As variáveis estudadas foram: o pH de complexação, a concentração do surfactante (Triton X-114) e a concentração do complexante (PAN). Esses fatores foram estudados em diferentes níveis escolhidos com base no resultado do planejamento fatorial completo realizado. O procedimento usado foi o mesmo apresentado no subitem 4.4.

Foram escolhidos três fatores, realizados 12 ensaios, todos em duplicata para estimar o erro experimental e o ponto central foi realizado em triplicata. A fim de evitar a distorção estatística dos resultados, a ordem de realização dos experimentos foi aleatória. A Tabela 8 representa a matriz de planejamento utilizada, sendo indicado por “-” o nível mínimo e “+” o nível máximo dos fatores e “0” o ponto

central. O ponto central para cada variável foi à média aritmética entre os níveis máximo e mínimo de cada variável.

Tabela 9 - Fatores e níveis utilizados no Planejamento *Box-Behnken*.

Ensaio	pH	[PAN] (mmol L ⁻¹)	[Triton X-114] (%)
1	3,5 (-)	0,008 (-)	0,125 (0)
2	6,5 (+)	0,008 (-)	0,125 (0)
3	3,5 (-)	0,30 (+)	0,125 (0)
4	6,5 (+)	0,30 (+)	0,125 (0)
5	3,5 (-)	0,154 (0)	0,05 (-)
6	6,5 (+)	0,154 (0)	0,05 (-)
7	3,5 (-)	0,154 (0)	0,2 (+)
8	6,5 (+)	0,154 (0)	0,2 (+)
9	5 (0)	0,008 (-)	0,05 (-)
10	5 (0)	0,30 (+)	0,05 (-)
11	5 (0)	0,008 (-)	0,2 (+)
12	5 (0)	0,30 (+)	0,2 (+)
13	5 (0)	0,154 (0)	0,125 (0)
14	5 (0)	0,154 (0)	0,125 (0)
15	5 (0)	0,154 (0)	0,125 (0)

Fonte: Elaborada pela autora

4.8 Fator de pré-concentração

A fim de avaliar a eficiência de extração e pré-concentração do ferro foram construídas duas curvas analíticas de calibração, sem e com pré-

concentração para o ferro. O fator de pré-concentração (FE) real foi determinado com base na relação entre as inclinações das curvas de calibração (FERREIRA *et al.*, 2000), Equação 4, e comparado com o fator de concentração teórico, definido como a razão entre o volume da solução usada e o volume da fase rica.

$$FE = \frac{bp}{bs} \quad (4)$$

Onde:

bp = coeficiente angular da curva de calibração com a etapa de pré-concentração;

bs = coeficiente angular da curva de calibração sem a etapa de pré-concentração.

A avaliação então é feita com base no aumento da resposta do detector e não no aumento da concentração verdadeira. No entanto, os valores de FE deduzidos concordarão com o valor verdadeiro, se as condições analíticas características, que incluem a resposta do detector, permanecerem as mesmas para as duas curvas de calibração.

Na preparação da curva de calibração com pré-concentração, a solução padrão de referência foi preparada a partir da solução de cloreto de sódio 0,17 mol L⁻¹ adicionando-se ferro, em uma mesma solução, em faixas de concentração entre 0,025 a 0,40 mg L⁻¹. Foram tratadas como se fossem amostras, seguindo a metodologia otimizada, tanto estas soluções como o branco, composto somente por solução de cloreto de sódio 0,17 mol L⁻¹. Para a elaboração da curva de calibração sem pré-concentração fez-se todo o procedimento analítico utilizando somente a solução de NaCl 0,17 mol L⁻¹ como amostra e a adição do ferro, de modo a obter soluções com faixa de concentração de 1 a 7 mg L⁻¹ Fe.

4.9 Validação da metodologia

Definidas as melhores condições para as variáveis que afetam a extração e pré-concentração de ferro por ponto nuvem, foram avaliadas algumas

características analíticas para o método proposto como, linearidade, precisão, exatidão e limites de detecção e quantificação.

4.9.1 Linearidade

A linearidade da curva analítica, construídas na solução salina $0,17 \text{ mol L}^{-1}$, foi avaliada por meio do coeficiente de correlação (R) proveniente da análise de regressão linear. Visando avaliar a qualidade e conseqüentemente a validade da equação de regressão linear, fez-se a Análise de Variância (ANOVA). Além disso, aplicou-se o teste t de Student visando avaliar a significância estatística dos coeficientes angular e linear da equação que representa a curva analítica.

4.9.1.1 Teste de validação da análise de regressão linear (significância da regressão)

A fim de comprovar a significância da curva analítica, comparou-se o valor de $F_{\text{calculado}}$ (Equação 5), com o valor de $F_{\text{crítico}}$ tabelado, no nível de confiança de 95 % (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

$$F = \frac{MQ_{Regr}}{MQ_{Resid}} \quad (5)$$

Onde:

MQ_{Regr} = Média dos quadrados da regressão;

MQ_{Resid} = Média dos quadrados do resíduo;

A comparação é realizada baseada em duas hipóteses: $F_{\text{calculado}} \geq F_{\text{crítico}}$ e $F_{\text{calculado}} \leq F_{\text{crítico}}$.

- Se $F_{\text{calculado}} \geq F_{\text{crítico}}$, se aceita no nível de confiança estabelecido, que $a \neq 0$, sendo assim a inclinação da reta da regressão não é nula, nesse caso a regressão é significativa.
- Se $F_{\text{calculado}} \leq F_{\text{crítico}}$, não há indicação de existência de relação linear entre as variáveis x e y , nesse caso não tem sentido utilizar a regressão.

4.9.1.2 Teste de significância dos parâmetros de calibração

A avaliação da significância dos parâmetros estatísticos (coeficiente angular (a) e linear (b)) nas curvas analíticas foi realizada mediante uso do teste t de Student. De modo que para que o parâmetro seja estatisticamente significativo, a razão entre o valor do parâmetro e o desvio (Equações 6 e 7) deve ser maior que o valor tabelado para o t de Student (DANZER; CURRIE, 1998; NETO; PIMENTEL; ARAUJO, 2002; LIGIERO *et al.*, 2009).

$$t_{\text{calculado}} = \frac{a}{S_a} \quad (6)$$

$$t_{\text{calculado}} = \frac{b}{S_b} \quad (7)$$

Onde:

a = coeficiente angular;

b = coeficiente linear;

S_a = desvio do coeficiente angular;

S_b = desvio do coeficiente linear;

4.9.2 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

A sensibilidade foi avaliada por meio da estimativa de parâmetros do limite de detecção (LD) e do limite de quantificação (LQ) definidos respectivamente pelas Equações 8 e 9 (IUPAC).

$$LD = 3 \cdot \frac{\sigma}{a} \quad (8)$$

$$LQ = 10 \cdot \frac{\sigma}{a} \quad (9)$$

Onde:

σ = desvio padrão de 10 medidas consecutivas do branco (solução de cloreto de sódio 0,17 mol L⁻¹ que passou pelo processo de extração em ponto nuvem);

α = coeficiente angular médio de três curvas analíticas.

4.9.3 Precisão

A precisão do método foi avaliada em termos de repetitividade, onde foram expressas através do Coeficiente de Variação (CV, %) (Equação 10). A precisão do método, em termos de repetitividade foi executada procedendo-se a extração e análise das amostras fortificadas. Foram realizadas três extrações em cada nível de fortificação (0,05; 0,10 e 0,20 mg L⁻¹), contemplando o intervalo linear do método.

$$CV (\%) = \frac{S}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (10)$$

Onde:

S = estimativa do desvio padrão das medidas;

\bar{x} = concentração média;

4.9.4 Exatidão

A exatidão do método foi avaliada em função dos ensaios de recuperação, os ensaios foram conduzidos conforme as recomendações da ANVISA (ANVISA, 2003). Os ensaios de recuperação foram conduzidos por meio de fortificação de amostra de água de produção em três níveis de fortificação (0,05; 0,10 e 0,20 mg L⁻¹), de modo que cada nível de fortificação foi extraído em triplicata.

4.10 Avaliação do Efeito Matriz

A avaliação da possível existência de efeito matriz causado pelos componentes oriundos da matriz foi executada mediante comparações entre as inclinações das curvas analíticas preparadas na solução salina 0,17 mol L⁻¹ e na amostra de água de produção. O cálculo da magnitude do efeito matriz foi executado

por meio da Equação 12 (MARTINS, 2010; ORSO, 2011; SALVIA; CREN-OLIVÉ; VULLIET, 2013):

$$Efeito\ Matriz\ (\%) = \frac{X_1 - X_2}{X_2} \cdot 100 \quad (12)$$

Onde:

X_1 = inclinação da curva obtida pela injeção das soluções analíticas de ferro, preparadas na matriz;

X_2 = inclinação da curva obtida pela injeção das soluções analíticas de ferro, preparadas em solução salina 0,17 mol L⁻¹;

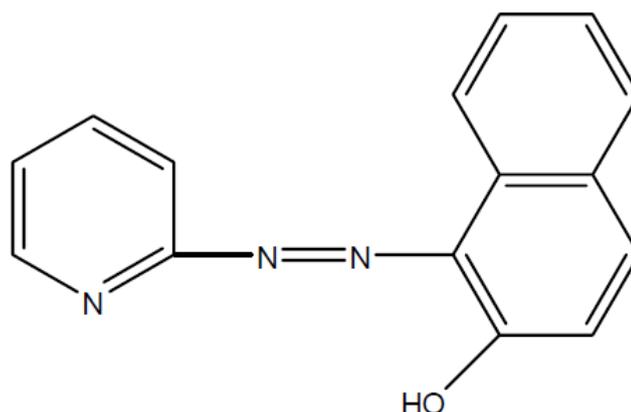
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Espectros de absorção

Os íons metálicos para serem separados e pré-concentrados através da técnica de EPN devem formar primeiramente um complexo com hidrofobicidade suficiente para serem extraídos para as micelas. Isto acontece porque, para ser capturado no núcleo das micelas, o qual também é altamente hidrofóbico, faz-se necessário a formação de uma espécie sem carga. Sendo assim, a eficiência da extração está diretamente relacionada à formação do complexo (QUINA; HINZE, 1999).

Entre os complexantes que têm sido amplamente utilizados para a extração em ponto nuvem, os corantes azo merecem atenção especial devido à sua capacidade de formar complexos hidrofóbicos com diversos íons metálicos, formar complexos coloridos estáveis e apresentar baixo custo. Dentro desse grupo destaca-se o 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN), Figura 6. A unidade $-N=N-$ refere-se ao grupo azo e é o responsável pela cor desses compostos. Esses corantes são considerados ligantes tridentados e formam quelatos com os íons metálicos através do átomo de oxigênio do grupo orto-hidroxila, átomo de nitrogênio da piridina e um dos átomos de nitrogênio do grupo azo. Em determinação de ferro em amostras ambientais, o PAN se apresenta como um ótimo complexante, sendo mais seletivo, pois não forma complexos com os metais alcalinos e alcalino terrosos, Ge(IV), As, Se e Te (PYTLAKOWSKA; KOZIK; DABIOCH, 2013).

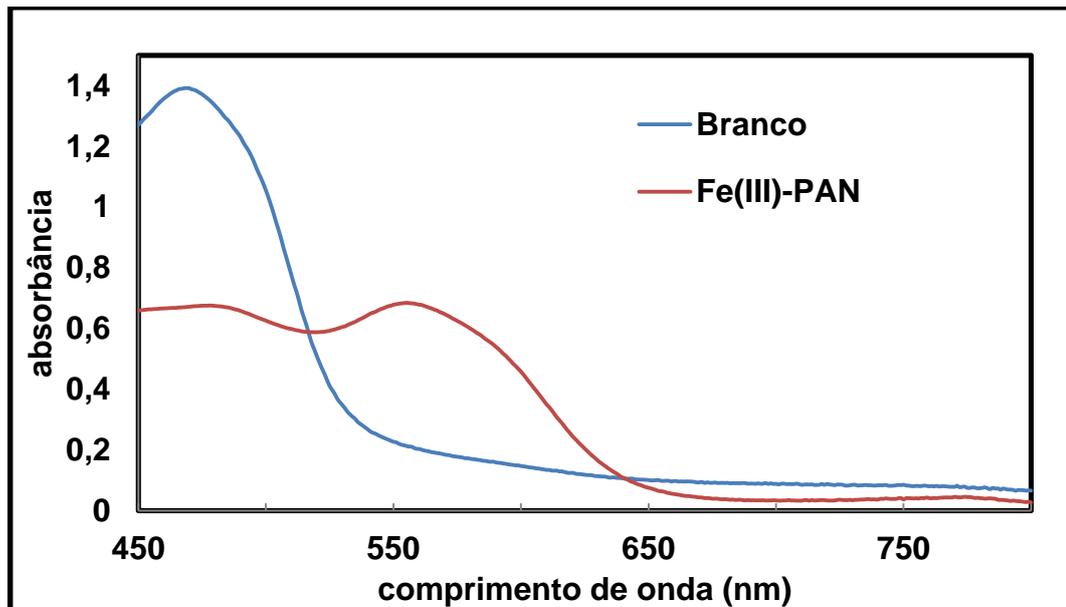
Figura 6 - Representação da estrutura química do complexante PAN.



Fonte: Elaborada pela autora.

A fim de investigar o comprimento de onda de máxima absorção do complexo Fe-PAN, realizou-se um espectro de absorção do complexo em pH 4,0 (Figura 7), a partir do qual foi identificado o comprimento de onda de máxima absorção de radiação (λ_{MAX}).

Figura 7 - Espectros de absorção dos complexos de ferro com PAN e espectro da solução branco.



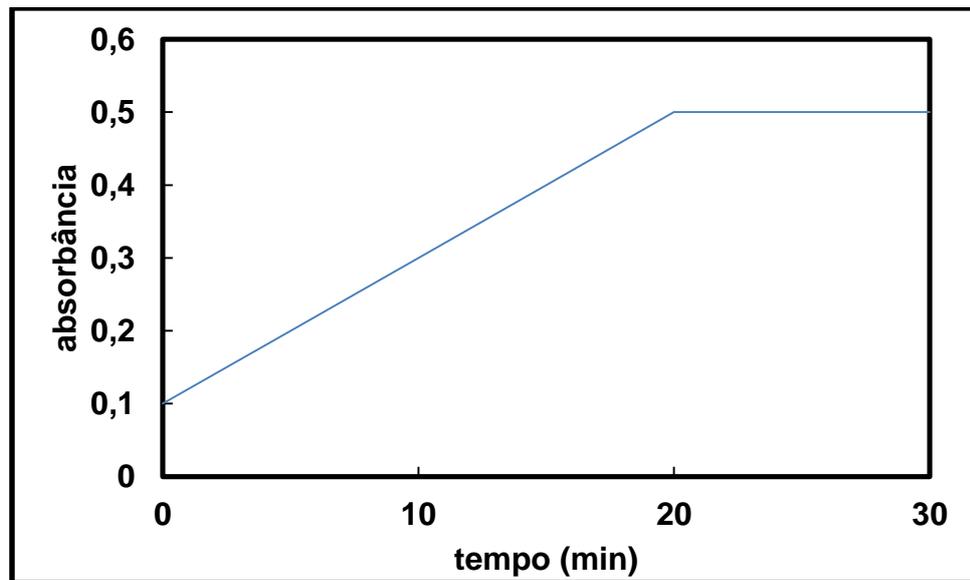
Fonte: Elaborada pela autora.

De acordo com o espectro de absorção apresentado, o complexo formado com o ferro apresenta máximo de absorção na região de 555 nm. Assim sendo, esse foi o comprimento de onda escolhido para a realização do estudo cinético do complexo Fe-PAN.

5.2 Definição do tempo de complexação

A velocidade de formação dos complexos é um parâmetro que deve ser considerado para maximizar a eficiência de extração, pois a adição do surfactante no processo de EPN só deve ocorrer depois de completada a reação de complexação entre o analito e o agente complexante. Visto que algumas reações de complexação necessitam de um tempo para se completarem e atingirem o equilíbrio, foi realizado um estudo para definição do tempo da reação de formação do complexo Fe-PAN. Para isso, a absorbância da reação de complexação Fe-PAN foi monitorada por 30 min, gerando o gráfico ilustrado na Figura 8.

Figura 8 - Curvas de absorvância x tempo para a reação de complexação de ferro com o PAN.



Fonte: Elaborada pela autora.

É possível observar que a reação de complexação entre o PAN e o ferro atinge o equilíbrio em torno de 20 min. Dessa maneira, durante os procedimentos de extração de ferro por EPN, empregou-se o tempo de 20 min na etapa de complexação entre o ferro e o PAN.

5.3 Estudo da otimização da metodologia de EPN de Fe

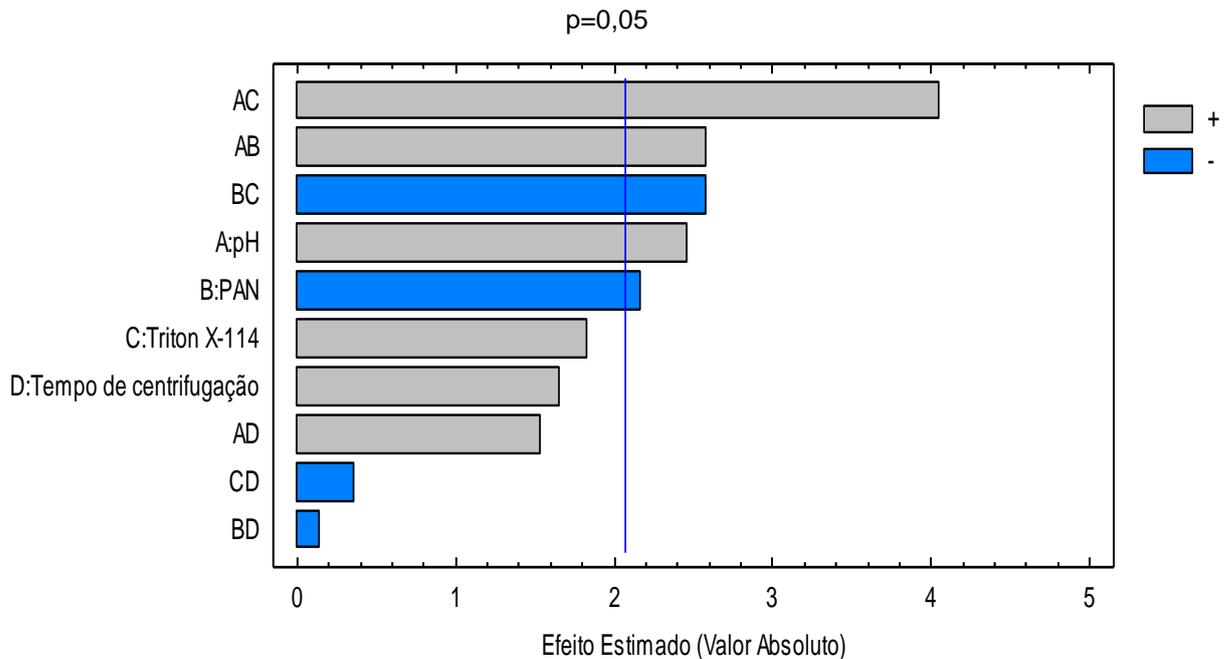
5.3.1 Planejamento Fatorial Completo

No desenvolvimento de métodos que utilizam a extração em ponto nuvem (EPN), deve-se avaliar o efeito de diversos parâmetros operacionais, tal como propostos por Bezerra e colaboradores (2006). Para estudar o efeito de qualquer fator sobre a resposta é necessário fazê-lo variar e observar o resultado dessa variação. Isto implica na realização de ensaios em pelo menos dois níveis desse fator (máximo e mínimo).

Assim, para avaliar a influência de alguns fatores na extração de Fe através da EPN, um planejamento fatorial completo foi aplicado na avaliação dos seguintes fatores: pH, concentração do complexante PAN, concentração do surfactante Triton X-114 e tempo de centrifugação. O resultado da análise de variância (ANOVA), admitindo-se um nível de confiança de 95 % e considerando-se a resposta como a absorvância gerada na medida do Fe por FAAS, está

representado em um gráfico de Pareto (Figura 9). Para podermos comparar os efeitos e avaliar quais são os mais significativos, ou seja, os efeitos que exercem influência na eficiência da extração, o comprimento das barras é proporcional ao valor absoluto dos efeitos estimados.

Figura 9 - Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados.



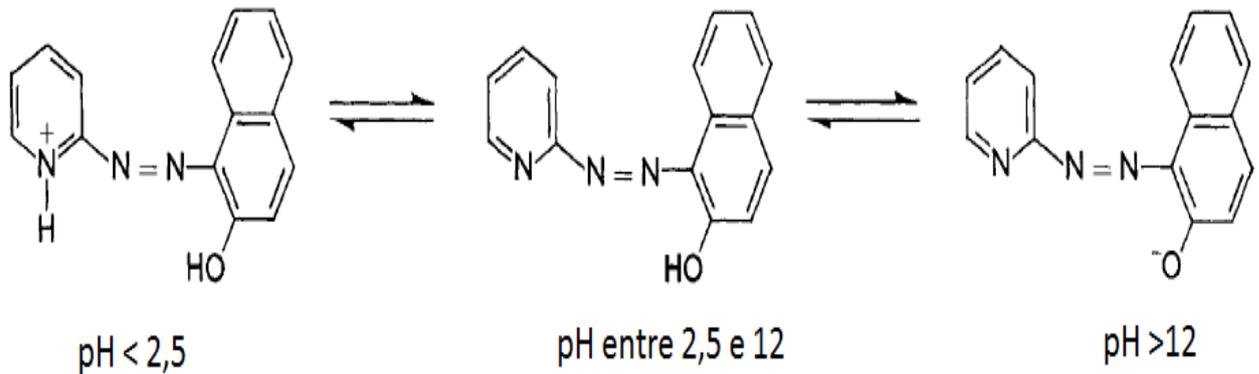
Fonte: Elaborada pela autora.

Através da análise do gráfico de Pareto (Figura 9), avaliaram-se quais os fatores são significativos, além disso, observaram-se quais as interações entre as variáveis foram significativas, indicando que uma avaliação individual das variáveis (otimização univariada) não é apropriada para o método uma vez que esse tipo de otimização não fornece informações sobre as interações.

Conforme pode ser observado no gráfico acima, o efeito das interações entre pH e concentração do complexante PAN é significativo, provavelmente devido à influência do pH de complexação na resposta final. A separação do íon metálico através da EPN envolve a formação prévia de um complexo com hidrofobicidade suficiente para ser extraído pelo surfactante. O PAN pode-se apresentar nas três formas químicas ilustradas na Figura 10, envolvidas no comportamento ácido-base, sendo que a presença de cada espécie é uma função do pH. As reações entre PAN e os íons metálicos ocorrem numa faixa de pH compreendida entre 2,5 e 12, na qual o mesmo encontra-se na forma neutra (PONCE, 1995). Segundo Shibata a faixa de

pH compreendida entre 4,0 e 8,0 seria a mais favorável para complexação do Fe(III) com o complexante PAN. A formação do complexo ocorre preferencialmente em uma faixa determinada de pH, o que justifica o resultado encontrado.

Figura 10 - Formas químicas envolvidas no equilíbrio ácido-base do PAN



Fonte: Adaptada de PONCE (1995).

A interação entre o pH e a concentração do surfactante Triton X-114 é um fator cujo efeito é bastante significativo (Figura 9), o que já era esperado pois, como já foi mencionado, o analito em estudo só interagirá com o agregado micelar na forma de um complexo hidrofóbico, o que por sua vez tem sua completa formação dependente do pH do meio.

Através da avaliação do gráfico de Pareto, podemos inferir que o pH é um fator crítico na EPN de ferro que afeta tanto a reação entre íons metálicos e moléculas do complexante e a estabilidade do complexo metálico na fase rica em surfactante.

A interação da concentração de PAN e da concentração do Triton X-114 gerou um efeito negativo significativo. Segundo Nascentes e Arruda (2003), deve-se evitar uma concentração muito alta de complexante, pois uma quantidade excessiva de complexante ocasiona uma redução do fator de pré-concentração, devido à competição entre as moléculas livres de complexante e o complexo hidrofóbico formado com o metal pela interação com o surfactante.

A concentração do PAN gerou um efeito significativo negativo de menor intensidade. Segundo Shibata (1961) a estequiometria da reação entre Fe(III)-PAN será 1:2. O complexante exerce influência na pré-concentração porque ele é

responsável pela formação do complexo metálico hidrofóbico que irá se unir as micelas do surfactante. A concentração do agente complexante deve ser suficiente para complexar todos os metais de interesse e compensar a complexação de alguns íons interferentes que possam existir na amostra (STALIKAS, 2002). Contudo, como já foi mencionado, altas concentrações podem formar complexos com carga e dessa forma interferir na extração, que ocorre preferencialmente no núcleo hidrofóbico das micelas (SILVA; FRESCURA; CURTIUS, 2000). Desse modo, os resultados indicaram que menores valores de concentrações de complexante devem ser estudadas a fim de melhorar a extração do Fe(III).

No intervalo escolhido da concentração do surfactante Triton X-114 (0,05 - 0,20 %), a variável apresentou efeito principal não significativo (Figura 9), porém, a interação entre concentração de Triton X-114 e concentração de PAN mostrou-se bastante relevante. Para altas concentrações de surfactante há um decréscimo no sinal analítico, uma vez que com aumento da quantidade de surfactante ocorre também um aumento no volume da fase rica, fazendo com que o Fe(III) complexado esteja distribuído em um volume maior. Entretanto, para baixas concentrações de Triton X-114 a quantidade de micelas formadas pode ser insuficiente para extração quantitativa do complexo formado o que acarreta em uma baixa eficiência de pré-concentração. O estudo da concentração do surfactante é necessário porque esse precisa estar acima da CMC e em quantidade suficiente para extração quantitativa do complexo formado. Sendo assim, para otimização do sistema manteve-se as mesmas concentrações de surfactante empregadas neste estudo.

O tempo de centrifugação não pode ser considerado um efeito significativo sobre a resposta. Esta conclusão confirma os resultados apresentados por Frankewich e Hinze (1994) e Silva e colaboradores (1997), onde foi observado um aumento insignificante no fator de pré-concentração a partir do aumento do tempo de centrifugação. Dessa forma, o tempo de centrifugação de 10 minutos foi escolhido para os ensaios posteriores.

No procedimento de EPN de Fe, a etapa de aquecimento ocorreu a uma temperatura de 40 °C, durante 30 min, essas variáveis não foram estudadas porque já foram empregadas em trabalhos anteriores para determinação de metais em águas de produção envolvendo o surfactante Triton X-114, entre os quais podemos

citar Bezerra *et al.*, (2007). A temperatura usada no aquecimento foi acima da temperatura de ponto nuvem do Triton X-114, contudo, de acordo com Frankewich e Hinze (1994), um fator maior de pré-concentração é alcançado quando a extração no ponto nuvem é realizada a uma temperatura acima da temperatura do ponto nuvem. Safavi e colaboradores (2004) afirmam que o aumento da temperatura de aquecimento diminui o volume do surfactante aumentando o fator de pré-concentração.

Após a separação das fases, a fase rica em surfactante se apresentou muito viscosa e com volume insuficiente para detecção por FAAS, por isto a fase rica foi diluída para 5 mL com solução de etanol acidificada com HNO₃. Com esse procedimento, adequou-se a viscosidade da amostra à técnica de FAAS.

5.3.2 Planejamento *Box-Behnken*

Tendo por base os resultados obtidos no planejamento fatorial completo, foi realizada uma segunda etapa de otimização do método por uma metodologia de superfície de respostas com o auxílio do planejamento *Box-Behnken* objetivando otimizar as variáveis independentes (pH, concentração de PAN e concentração de Triton X-114). Realizou-se 15 experimentos em duplicata, para avaliar a melhor condição a ser empregada na pré-concentração de Fe por EPN. A escolha do intervalo para cada variável foi baseada na significância de cada uma de acordo com o resultado do planejamento fatorial completo.

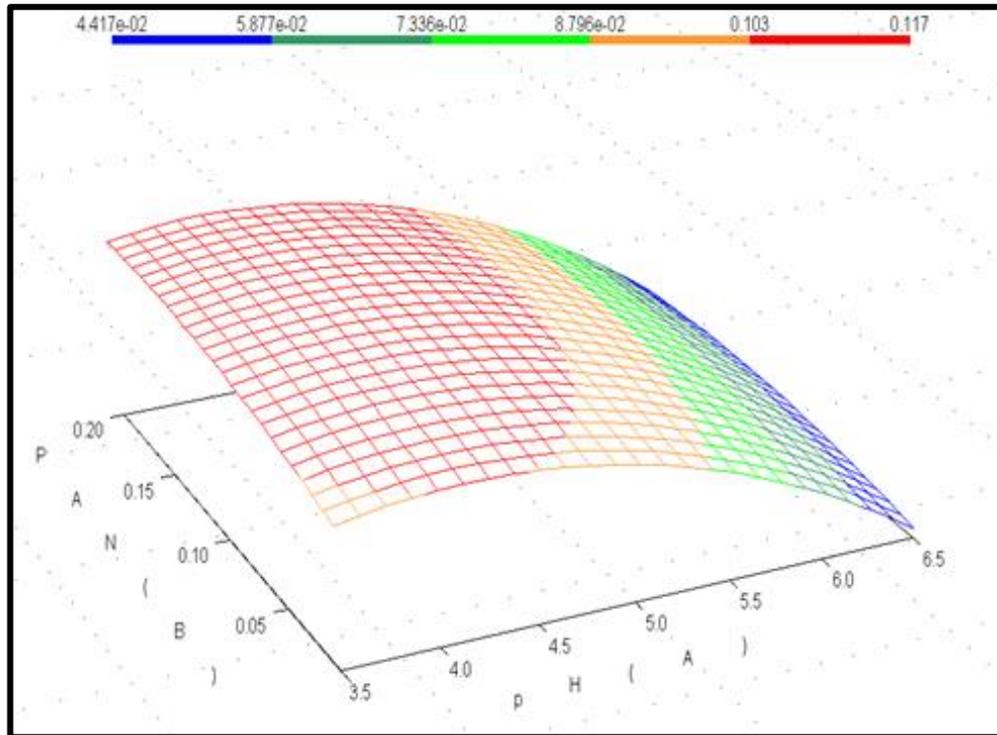
O planejamento *Box-Behnken* permite modelar matematicamente a resposta analítica em função das variáveis estudadas. Uma equação quadrática é gerada, da qual se obtém um ponto crítico, que pode ser de máximo, mínimo ou de sela. Esta verificação também pode ser feita visualmente através da superfície de resposta obtida.

Inicialmente as variáveis envolvidas foram pH na faixa de 3,50 - 6,50; concentração do agente complexante PAN na faixa de 0,008 - 0,200 mmol L⁻¹ e concentração do surfactante Triton X-114 na faixa de 0,05 - 0,20 % m v⁻¹

O planejamento *Box-Behnken* realizado resultou em 3 superfícies de resposta, relacionando-se os parâmetros dois a dois. Nas Figuras 11, 12 e 13

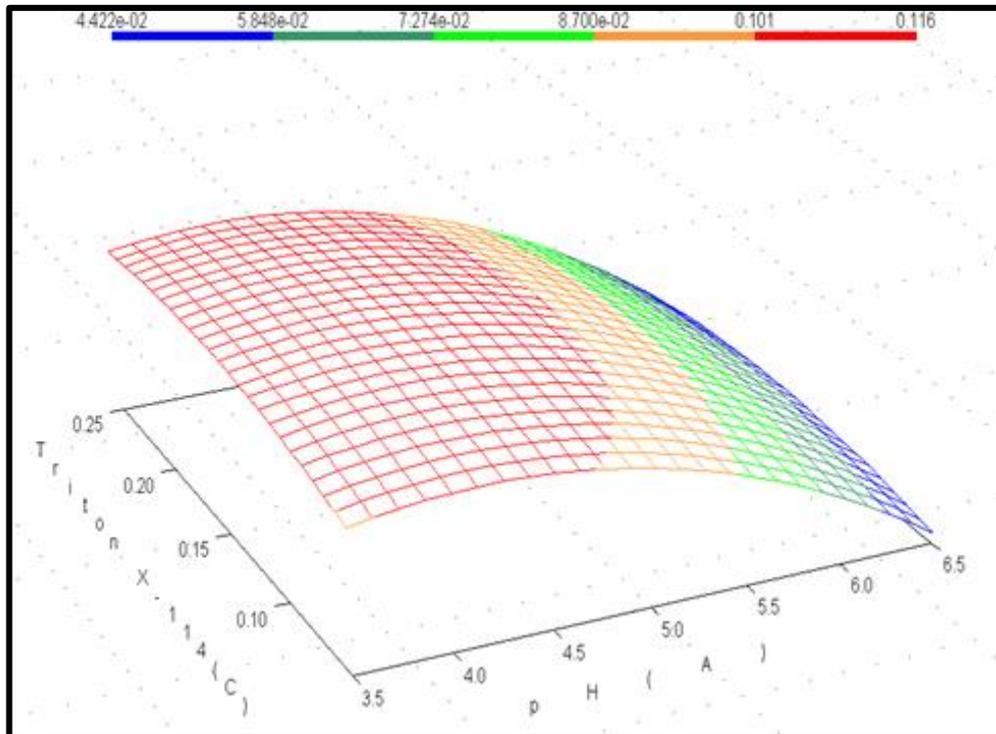
encontram-se as superfícies de resposta tridimensionais geradas a partir do modelo ajustado.

Figura 11 - Superfície de resposta da etapa de otimização, pH versus concentração de PAN, mantendo-se a variável concentração de Triton X-114 em 0,15 % m v⁻¹.



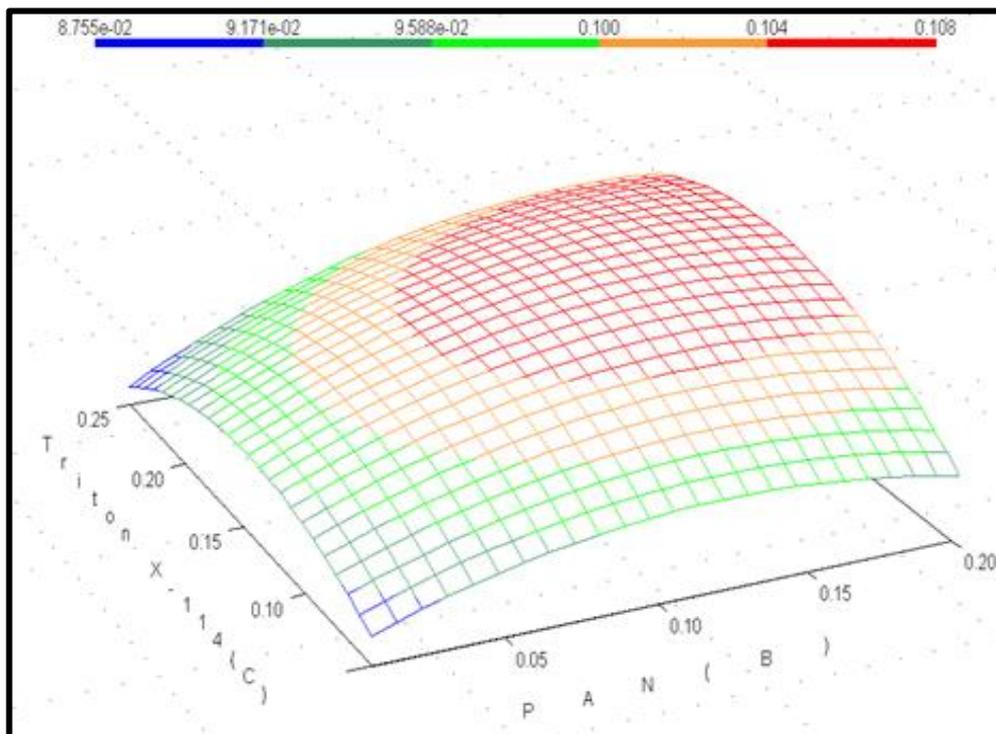
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 12 - Superfície de resposta da segunda etapa de otimização, pH versus concentração de Triton X-114, mantendo-se a variável concentração de PAN em 0,104 mmol L⁻¹.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 13 - Superfície de resposta da segunda etapa de otimização, concentração de Triton X-114 versus concentração de PAN, mantendo-se a variável pH em 5.



Fonte: Elaborada pela autora.

As relações entre as variáveis pH, concentração de agente complexante PAN, concentração de surfactante Triton X-114 e sinal analítico (Abs) estão descritas pela Equação 13. Os valores calculados através desta equação estão em concordância com os valores encontrados, apresentando coeficiente de correlação igual a 0,9560.

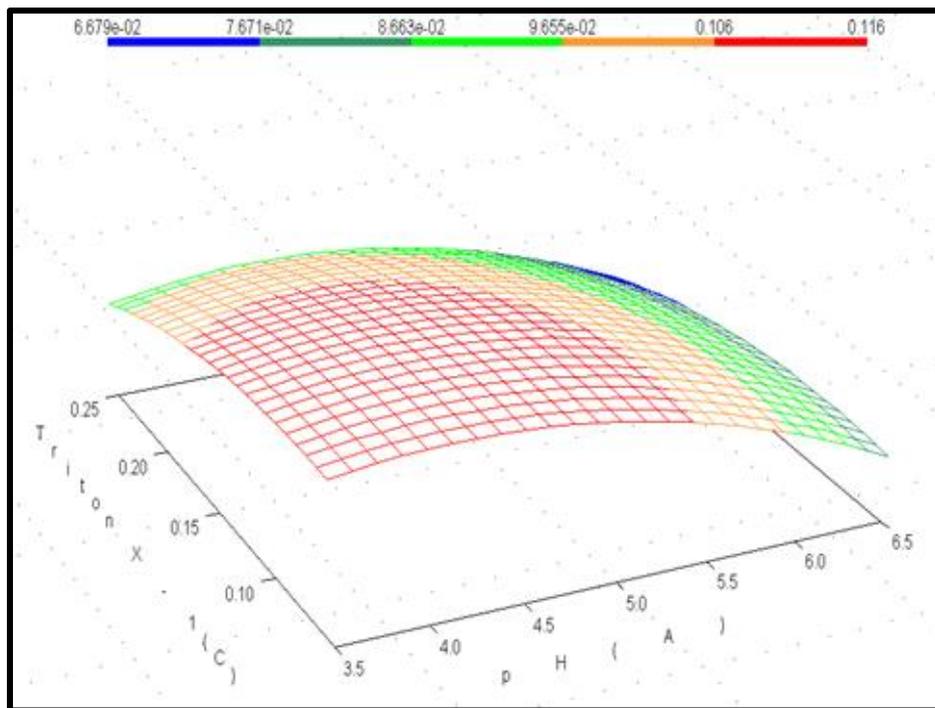
$$\begin{aligned}
 Abs = & 0,107 - 1,9 \times 10^{-2}pH - 1,4 \times 10^{-2}[pH]^2 + 5,4 \times 10^{-2} PAN - 3,1 \times 10^{-3}[PAN]^2 \\
 & + 2,1 \times 10^{-2}[TX - 114] - 4,4 \times 10^{-3}[TX - 114]^2 - 1,3 \times 10^{-3}[pH][PAN] \\
 & - 8,7 \times 10^{-4}[pH][TX - 114] + 1,6 \times 10^{-3}[PAN][TX - 114]
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

Nas Figuras 11 e 12 pode-se visualizar a influência do pH, que afeta tanto a reação entre o ferro e o agente complexante quanto a extração do complexo metálico formado para a fase rica em surfactante, confirmando as informações do gráfico de Pareto. As Figuras 11 e 12 apresentam o pH com um máximo relativo nestas funções nos valores de 3,50 a 5,00. Observou-se também que a faixa de concentração escolhida para o complexante PAN não apresentou uma região de máximo e mínimo bem definida, conseqüentemente a faixa de concentração escolhida do Triton X-114 apresentou o mesmo comportamento pois para extração do ferro pelo surfactante se faz necessário a formação de um complexo hidrofóbico, sendo assim, necessário um estudo em diferentes faixas de concentração a fim de melhorar a extração do ferro.

Na Figura 13 é observado que para altas concentrações de surfactante há um decréscimo no sinal analítico uma vez que com aumento da quantidade de surfactante ocorre também um aumento no volume da fase rica, fazendo com que o ferro complexado esteja distribuído em um volume maior. Já para baixas concentrações de Triton X-114 a quantidade de micelas formadas pode ser insuficiente para extração quantitativa do complexo formado o que acarreta em uma baixa eficiência de pré-concentração. Baixas concentrações de surfactantes são importantes para um aumento da eficiência da pré-concentração. Todavia, o volume deve ser variado em função da solubilidade do agente complexante, da reação produzida e do volume adequado para a análise (STALIKAS, 2002). Logo para os próximos ensaios decidiu-se manter a mesma faixa de concentração do surfactante Triton X-114.

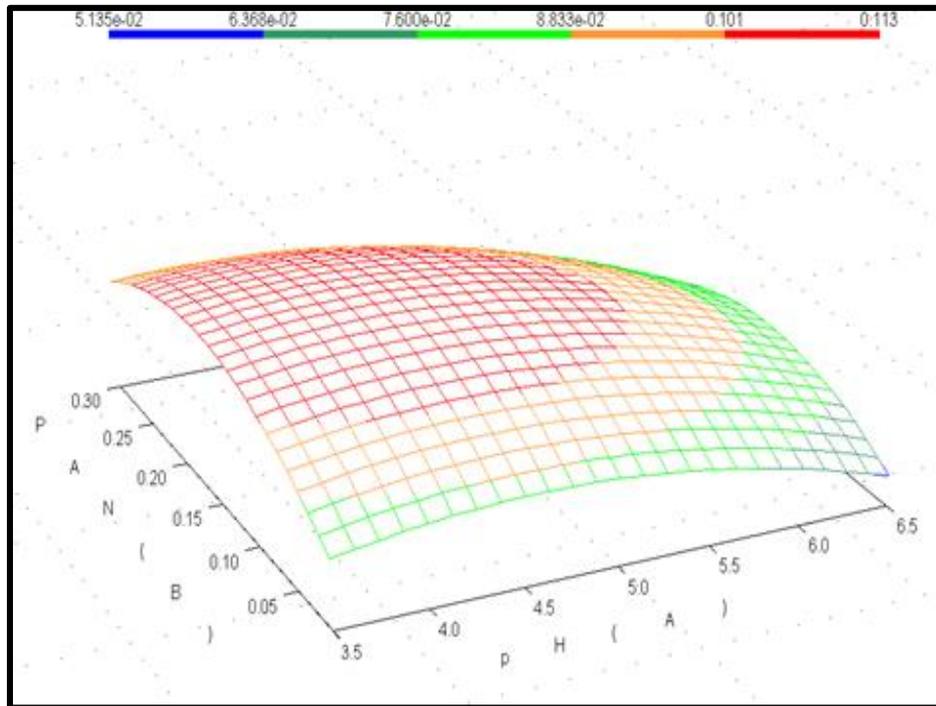
Desse modo, visando a otimização do método proposto, realizou-se um segundo ensaio de otimização através de metodologia de superfície de resposta com o auxílio do planejamento *Box-Behnken* envolvendo as mesmas três variáveis, onde, manteve-se a mesma faixa de pH (3,50 - 6,50) e a concentração do surfactante Triton X-114 (0,05 - 0,20 %) variando apenas a concentração de PAN na faixa de 0,008 - 0,300 mmol L⁻¹. Decidiu-se por variar apenas a concentração de PAN, pois nos estudos anteriores não se visualizou uma região ótima (condição otimizada) na faixa escolhida da concentração de PAN. Nas Figuras 14, 15 e 16 estão representadas as superfícies de respostas obtidas neste novo experimento com regiões de máximos e mínimos bem definidas.

Figura 14 - Superfície de resposta da segunda etapa de otimização, pH versus concentração de Triton X-114, mantendo-se a variável concentração de PAN em 0,154 mmol L⁻¹.



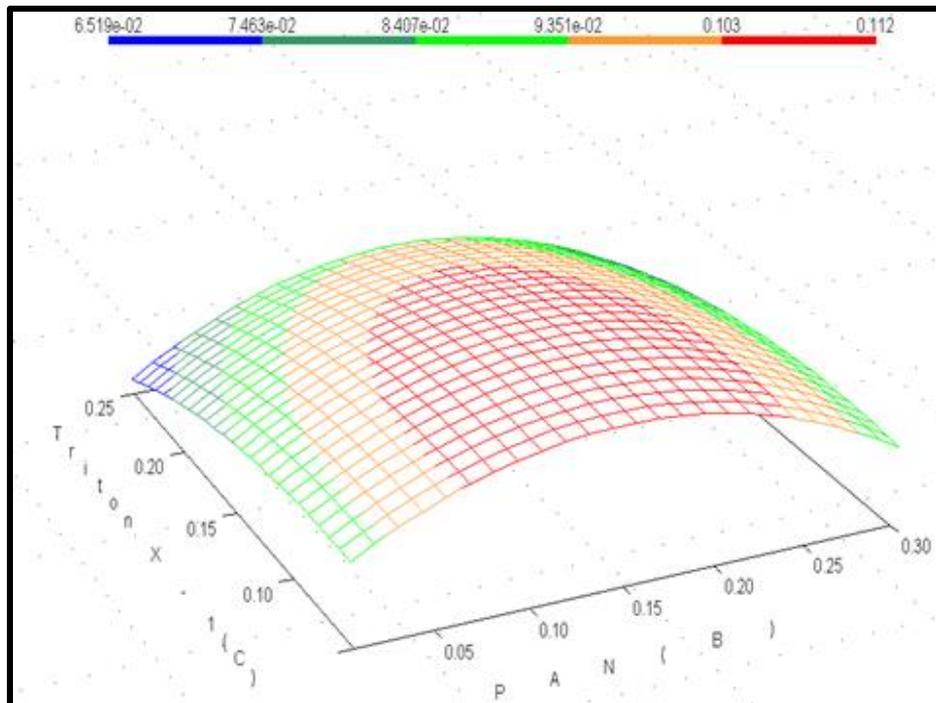
Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 15 - Superfície de resposta da etapa de otimização, pH versus concentração de PAN, mantendo-se a variável concentração de Triton X-114 em 0,15% m v⁻¹.



Fonte: Elaborada pela autora.

Figura 16 - Superfície de resposta da segunda etapa de otimização, concentração de Triton X-114 versus concentração de PAN, mantendo-se a variável pH em 5,00.



Fonte: Elaborada pela autora.

As relações entre as variáveis pH (pH), concentração de agente complexante (PAN), concentração de surfactante (TX-114) e sinal analítico (Abs) estão descritas pela Equação 14. Os valores calculados através desta equação estão em concordância com os valores encontrados, apresentando coeficiente de correlação igual a 0,9483.

$$\begin{aligned}
 Abs = & 0,109 - 9,2 \times 10^{-3}pH - 8,0 \times 10^{-2}[pH]^2 + 6,9 \times 10^{-3} PAN - 1,4 \times 10^{-2}[PAN]^2 \\
 & - 0,121[TX - 114] - 3,9 \times 10^{-3}[TX - 114]^2 - 3,5 \times 10^{-3}[pH][PAN] \\
 & - 1,5 \times 10^{-3}[pH][TX - 114] + 1,2 \times 10^{-3}[PAN][TX - 114]
 \end{aligned}
 \tag{14}$$

Após o novo estudo das variáveis visualizamos nas Figuras 14, 15 e 16 condições de mínimos e máximos bem definidos, podendo assim otimizar as melhores condições para a máxima extração de ferro através da EPN.

Na Figura 15 observou-se um decréscimo na absorbância de Fe com um aumento da concentração de PAN, tal fato é decorrente de um decaimento na eficiência da formação do complexo PAN-Fe na faixa ideal do pH. A eficiência da EPN depende da hidrofobicidade do complexo formado. A aplicação do modelo matemático indica a presença de ponto de sela, este foi utilizado como valores ótimos. Sendo assim, os valores otimizados para variáveis pH, concentração de PAN e concentração de Triton X-114 estão descritos na Tabela 9.

Tabela 10 - Parâmetros otimizados para a determinação de ferro através do método proposto.

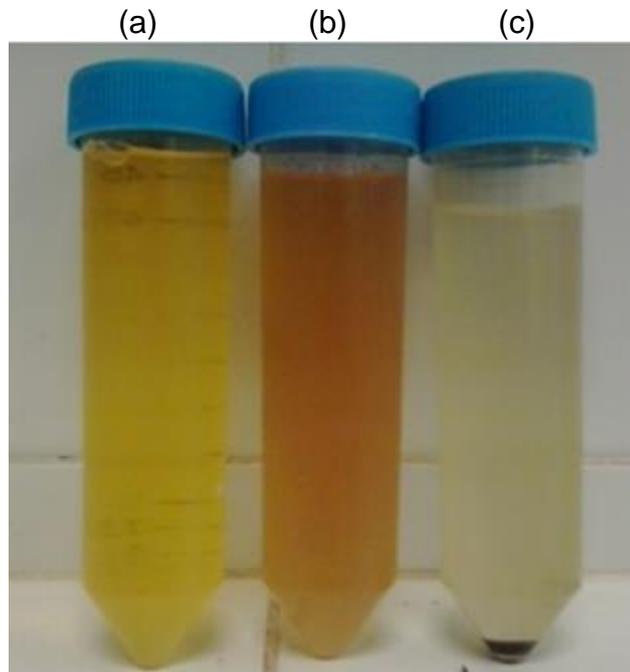
pH	[PAN] (mmol L ⁻¹)	[Triton X-114] (% m v ⁻¹)
4,50	0,16	0,09

Fonte: Elaborada pela autora.

Estes valores otimizados foram então utilizados nos próximos ensaios de EPN para determinação de ferro em água de produção.

Na Figura 17 podem ser visualizadas três etapas da extração e pré-concentração dos metais no ponto nuvem nas condições otimizadas: formação do complexo, ponto nuvem e separação das fases isotrópicas.

Figura 17- Etapas do processo de EPN do ferro nas condições otimizadas usando PAN como agente complexante e Triton X-114 como surfactante. Onde (a) é a amostra com a adição do PAN, (b) formação do ponto nuvem e (c) separação das fases isotrópicas.



Fonte: Elaborada pela autora.

5.4 Fator de pré-concentração

O volume de amostra utilizado na EPN de ferro foi de 45 mL e o volume final da solução foi de 5 mL. A partir da razão entre os volumes inicial e final podemos calcular o fator de pré-concentração teórico de análise, que neste caso corresponde a aproximadamente 10 vezes.

Para avaliação da eficiência real da pré-concentração, o fator de pré-concentração (FE) foi determinado pela construção de curvas analíticas de calibração, uma pré-concentrada, preparada a partir de soluções de ferro na faixa de 0,10 - 0,40 mg L⁻¹ que passaram pelo procedimento de EPN utilizando as condições otimizadas e outra sem pré-concentração preparada a partir de soluções de ferro na faixa de 1,00 - 7,00 mg L⁻¹, as medições de absorvância de ferro em ambas as curvas foram realizadas no FAAS. Uma aproximação do FE é aceita pela sua definição como a razão dos coeficientes angulares das curvas de calibração com e sem a pré-concentração (STALIKAS, 2002). Na Tabela 10 encontram-se as equações da reta e o FE calculado.

Tabela 11 - Equações das curvas analíticas e o fator de pré-concentração encontrado.

Curva analítica com pré-concentração	Curva analítica sem pré-concentração	FE
$y = 0,450x + 0,0073$ (R = 0,9975)	$y = 0,047x + 0,0217$ (R = 0,9945)	9,6

Fonte: Elaborada pela autora.

O FE calculado foi de 9,6 estando próximo ao FE real (Tabela 10) provando que a pré-concentração de Fe utilizando a EPN foi eficiente.

5.5 Validação da metodologia

A validação de um procedimento analítico tem a finalidade de comprovar que o mesmo é adequado aos objetivos propostos, ou seja, que os parâmetros de validação avaliados atendem aos critérios de aceitação preconizados. Visa ainda garantir a qualidade metrológica dos resultados analíticos, conferindo-lhes rastreabilidade, comparabilidade e confiabilidade para a tomada de decisões.

Os parâmetros analíticos normalmente determinados na validação de métodos analíticos são: linearidade, limite de detecção, limite de quantificação, precisão e exatidão. Estes termos são designados como parâmetros de desempenho analítico, características de desempenho ou figuras analíticas de mérito (ANVISA, 2003; INMETRO, 2011).

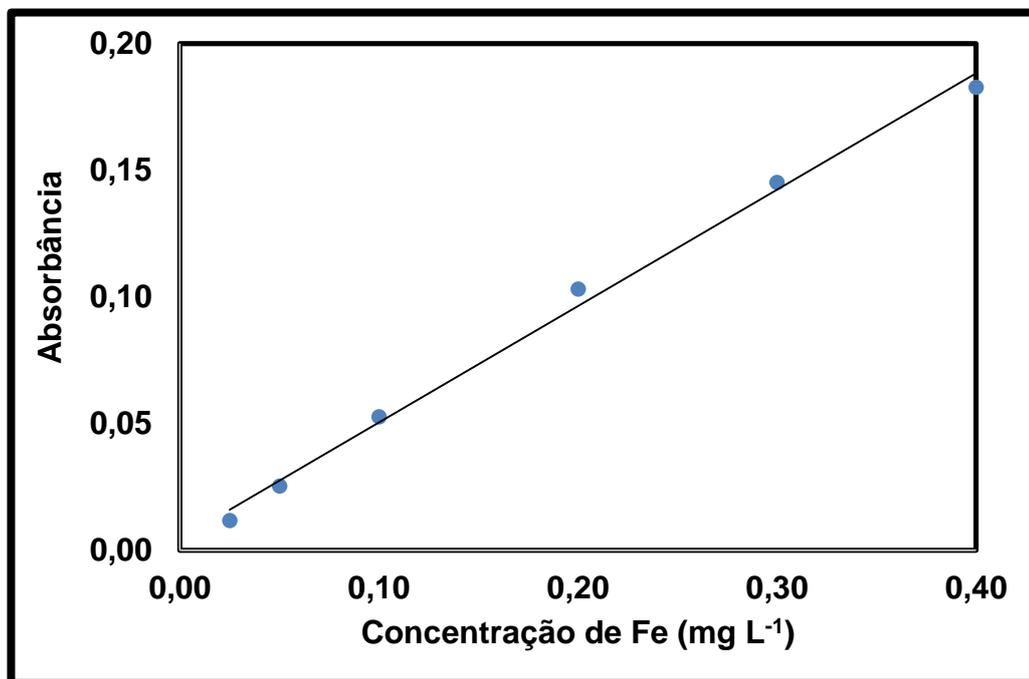
5.5.1 Validação da curva analítica e linearidade

Utiliza-se a análise por regressão linear para avaliar a calibração instrumental e suas incertezas associadas. Esta é frequentemente utilizada para indicar o quanto a reta pode ser considerada adequada. Os cálculos estatísticos são utilizados com o propósito de aprimorar os julgamentos relacionados à qualidade de medidas experimentais (COSTA; OLIVEIRA; LUNA, 2006; SKOOG *et al.*, 2013).

De posse dos resultados obtidos neste estudo provenientes do processo da EPN de Fe e a quantificação deste por FAAS em solução salina 0,17 mol L⁻¹, plotou-se as concentrações conhecidas (x_i), contra as respostas do FAAS

(absorbância) (y_i). Desse modo, construiu-se uma curva de calibração que melhor representa o conjunto de pontos obtidos (x_i, y_i), onde obteve-se mediante o uso do método dos mínimos quadrados a equação que fornece a melhor linha reta entre o conjunto de pontos (x_i, y_i). Por meio do método dos mínimos quadrados, obtêm-se os valores dos parâmetros a (coeficiente angular) e b (coeficiente linear), além disso, calcula-se o coeficiente de correlação linear (R) (CHUI; ZUCCHINI; LICHTIG, 2001; SKOOG *et al.*, 2013). A Figura 18 ilustra o gráfico da curva de calibração de Fe no processo de EPN.

Figura 18 - Curva de calibração do Fe no processo de EPN.



Fonte: Elaborada pela autora.

O processo de validação da curva de calibração foi iniciado com o parâmetro de linearidade acompanhado da análise estatística da curva, visando garantir a linearidade da curva de calibração. Tal parâmetro é sugerido pelo INMETRO e pela ANVISA para a validação de métodos analíticos (ANVISA, 2003; INMETRO, 2011). Os resultados obtidos para curva analítica utilizando padrão externo na EPN estão representados na Tabela 11.

Tabela 12 - Resultados obtidos para a curva analítica.

Amostra	Equação ($y = ax + b$)	R	Intervalo linear (mg L ⁻¹)
Solução salina 0,17 mol L ⁻¹	$y = 0,4597x + 0,0044$	0,9976	0,02-0,40

Fonte: Elaborada pela autora.

O valor do coeficiente de correlação (R) da curva analítica construída por padrão externo (solução salina 0,17 mol L⁻¹) foi adequado, considerando que é maior que 0,99 (Tabela 11), estando de acordo com as orientações da ANVISA e do INMETRO que recomendam R igual a 0,99 e acima de 0,90, respectivamente.

No que diz respeito à faixa linear, ou seja, intervalo que melhor compreende a capacidade do método de fornecer resultados diretamente proporcionais à concentração do analito, observa-se que o intervalo linear adequado está compreendido entre 0,02 a 0,40 mg L⁻¹.

O conceito estatístico de R em muitas vezes é mal interpretado e utilizado como critério de aceitação da linearidade da regressão por alguns analistas, quando utilizado em análise química. Ainda que se observem os altos valores de R , ou seja, próximos de um, porém abaixo de 0,99, é possível que a curva de calibração apresente erros determinados. Um valor de R igual a 0,99 (isto é, $R^2 = 0,98$) é obviamente muito alto, porém significa apenas que 98 % da variação total em torno da média foi explicada pelo modelo, logo é possível que os 2 % restantes estejam concentrados em uma única porção da curva, e isso indicaria uma falta de ajuste do modelo. Sendo assim, deve-se verificar a significância da regressão por meio de testes estatísticos de comparação de variâncias, tais como o teste F (NETO; SCARMINIO; BRUNS, 2010).

5.5.1.1 Teste de validação da análise de regressão linear (significância da regressão linear)

Uma regressão significativa é aquela na qual a variação nos valores de y decorrentes da relação linear prevista é grande quando comparada com aquela devido ao erro (resíduos). Dessa maneira, basta comparar os valores de $F_{\text{calculado}}$ e

$F_{\text{crítico}}$, onde um grande valor de $F_{\text{calculado}}$ indica que a regressão é altamente significativa (PIMENTEL; NETO, 1996; SKOOG *et al.*, 2013). Na Tabela 12 observamos o teste de linearidade da curva analítica proveniente da EPN.

Tabela 13 - Teste de linearidade das curvas analíticas.

$F_{\text{calculado}}$	$F_{\text{crítico}}$	Teste F
835,89	6,39	$F_{\text{calculado}} > F_{\text{crítico}}$

Fonte: Elaborada pela autora.

Sendo assim, a indicação da existência de relação linear entre as variáveis x e y foi altamente significativa, dado o elevado valor de $F_{\text{calculado}}$ (Tabela 12).

5.5.1.2 Teste de significância dos parâmetros de calibração

Idealmente as curvas de calibração deveriam passar pela origem, entretanto, tal fato não foi observado para as curvas analíticas obtidas neste estudo. Desta forma, levou-se em consideração o valor dos desvios referentes a cada parâmetro das equações das retas (coeficientes lineares e angulares) (LIGIERO *et al.*, 2009). Além disso, a importância da realização dos testes estatísticos para os parâmetros das curvas analíticas está relacionada com o fato de que se os testes forem negligenciados, serão feitas estimativas errôneas da concentração do ferro, dado que os parâmetros associados às equações que representam as curvas analíticas podem não ser significativos estatisticamente.

Sendo assim, é recomendado realizar o teste t , onde o valor de $t_{\text{calculado}}$ para os parâmetros foi comparado com o valor de $t_{\text{crítico}}$ tabelado, para o nível de confiança de 95 % e o número de graus de liberdade (GL) é dado por $GL = N - 2$, sendo N o número de pontos das curvas. Quando $t_{\text{crítico}}$ é maior do que $t_{\text{calculado}}$ a hipótese de que o desvio é insignificante estatisticamente é aceita, sendo o parâmetro de calibração excluído da equação da curva analítica para o cálculo das concentrações dos analitos (LIGIERO *et al.*, 2009). A Tabela 13 contém os

resultados do teste estatístico de significância dos parâmetros das curvas de calibração na solução salina 0,17 mol L⁻¹.

Tabela 14 - Resultados do teste estatístico de significância dos parâmetros das curvas de calibração.

Parâmetro	Valor	Desvio padrão (s)	t _{calculado}	t _{crítico}	Teste t	Curva analítica corrigida
Coefficiente angular (a)	0,4597	0,0159	28,91		t _{cal} >t _{crit}	
Coefficiente linear (b)	0,0044	0,0036	1,24	2,78	t _{cal} <t _{crit}	y = 0,4597x

Fonte: Elaborada pela autora.

O resultado da análise estatística do parâmetro da curva analítica (Tabela 13) evidencia que o coeficiente angular é significativo ($t_{\text{calculado}} > t_{\text{crítico}}$), por outro lado, o coeficiente linear não apresenta significância estatística ($t_{\text{calculado}} < t_{\text{crítico}}$). Sendo assim, o coeficiente linear da curva preparada na solução salina 0,17 mol L⁻¹ foi desconsiderado na equação, de modo que a equação corrigida estatisticamente está exibida na Tabela 13.

5.5.2 Limite de detecção (LD) e Limite de quantificação (LQ)

O limite de detecção (LD) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser detectada, mas não necessariamente quantificada, utilizando um determinado procedimento experimental. Por outro lado, o limite de quantificação (LQ) representa a menor concentração da substância em exame que pode ser medida com precisão e exatidão aceitáveis (IUPAC). Na Tabela 14 são apresentados os valores referentes às estimativas do LD e LQ.

Tabela 15 - Limites de detecção e quantificação de ferro do método proposto.

Parâmetro	Valor obtido (mg L⁻¹)
Limite de Detecção (LD)	0,003
Limite de Quantificação (LQ)	0,010

Fonte: Elaborada pela autora.

O LD e LQ do método estão abaixo do nível de concentração de ferro estabelecido pelo CONAMA. Deste modo, o método proposto se mostra viável a determinação e quantificação de ferro em água de produção.

5.5.3 Precisão

A precisão do método foi avaliada em termos de repetitividade, onde o resultado foi expresso por meio do coeficiente de variação (CV, %). De acordo com as orientações do ANVISA, na avaliação de métodos analíticos é admitido um valor máximo de CV %, de 15 % (ANVISA, 2003). Dessa maneira, é observado que os valores correspondentes a repetitividade estão apresentados na Tabela 15.

Tabela 16 - Precisão do método em termos de repetitividade.

Repetitividade (%)			
0,05 (mg L⁻¹)	0,10 (mg L⁻¹)	0,20 (mg L⁻¹)	CV_m
1,14	0,59	0,33	0,67

Fonte: Elaborada pela autora.

Os valores de CV obtidos estão dentro do limite recomendado para os três níveis de fortificação (0,05; 0,10 e 0,20 mg L⁻¹), menor que 15 %, vale salientar ainda que o coeficiente de variação médio (CV_m) correspondente aos três níveis de fortificação.

5.5.4 Exatidão

A exatidão do método analítico foi avaliada por meio de ensaios de recuperação, onde foi realizada a fortificação em três níveis de concentração (0,05; 0,10 e 0,20 mg L⁻¹), sendo um nível baixo, um intermediário e um alto. Posteriormente à fortificação, foi executado o método de extração seguida da análise por FAAS.

Na Tabela 16 são apresentados os resultados dos percentuais de recuperação nos três níveis de fortificação, além disso, pode ser observada a recuperação média (R_m) referente aos três níveis.

Tabela 17 - Percentuais de recuperação de Fe após EPN em três níveis de fortificação e R_m associada aos três níveis.

Recuperação (%)			
0,05 (mg L ⁻¹)	0,10 (mg L ⁻¹)	0,20 (mg L ⁻¹)	R_m
108,33 ± 1,23	104,41 ± 0,62	92,01 ± 0,31	101,58 ± 8,52

Fonte: Elaborada pela autora.

De modo geral, é observado que o percentual de recuperação entre os níveis de fortificação variou de 92 a 108 %, quando é considerado o percentual de recuperação médio (R_m) o valor é de 101 %. Dentre os critérios estabelecidos pela ANVISA para validação de métodos analíticos, a porcentagem de recuperação aceita para os níveis de concentração estudados é de 80 a 120 % (ANVISA, 2003). Desse modo, quando são considerados os percentuais de recuperação média (R_m), é observado que o percentual está de acordo com os parâmetros estabelecidos.

5.6 Avaliação do Efeito Matriz

Para desenvolvimento de um método analítico, os possíveis efeitos de matriz na análise devem ser levados em consideração, visando comprovar a ausência ou presença do fenômeno sobre uma larga faixa de concentração do

analito na matriz. Sabendo disso, foram concebidas curvas analíticas na matriz e na solução salina 0,17 mol L⁻¹.

O efeito de matriz começa a exercer influência significativa nas análises quando o resultado é maior que 10 % (ZROSTLÝKOVA *et al.*, 2001, *apud* ANDRADE, 2009). A influência significativa do efeito matriz na quantificação de Fe por FAAS após a EPN está ilustrada na Tabela 17.

Tabela 18 - Estudo do efeito matriz na quantificação de Fe por FAAS após EPN.

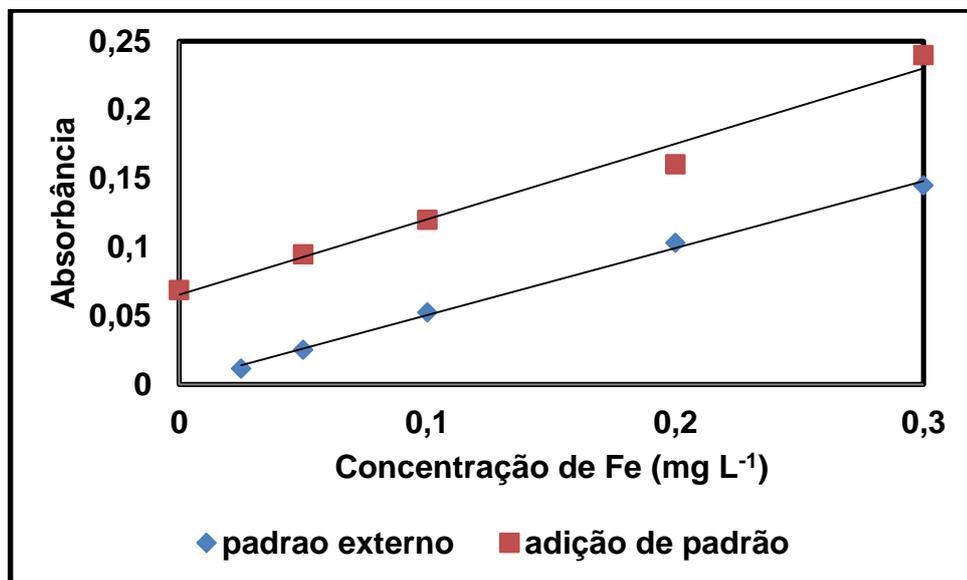
Analito	Inclinação da curva padrão externo	Inclinação da curva adição de padrão	Efeito matriz (%)
Ferro	0,4597	0,5494	-16,33

Fonte: Elaborada pela autora.

Foi verificada influência significativa do efeito de matriz, onde o efeito se pronunciou de forma negativa, de modo que se o ferro for quantificado através da curva analítica obtida na solução salina (padronização externa), a concentração do analito seria suprimida.

A Figura 19 ilustra a comparação visual das curvas analíticas preparadas por adição de padrão e padrão externo. Observando-se o coeficiente angular “a” da equação da reta obtida por adição de padrão apresenta maior sensibilidade do que a curva preparada por padrão externo (Tabela 17). Tal fato, associados com os resultados do efeito de matriz, sugerem a utilização das curvas analíticas preparadas na matriz para a quantificação do ferro.

Figura 19 - Comparação visual entre as inclinações das curvas analíticas de Fe preparadas por adição de padrão e padrão externo.



Fonte: Elaborada pela autora.

5.7 Análise de amostras de água de produção

Após a validação do método, o mesmo foi aplicado para quantificação de ferro na água produzida na extração de petróleo. Realizou-se a quantificação de ferro pela curva de padrão externo e pela curva de adição de padrão (Tabela 18). O efeito matriz foi comprovado na diferença entre as duas curvas, logo faz-se necessário a quantificação pela curva de adição de padrão.

Tabela 19 - Resultados das análises de amostras de água de produção.

Método de Quantificação	Amostra	Fe (mg L ⁻¹)	Intervalo de Confiança (IC) 95 %	Desvio padrão (s)
Padrão externo	1	0,1403	0,0826	0,0092
	2	<LD	-	-
Adição de padrão	1	0,1702	0,2991	0,0333
	2	<LD	-	-

Fonte: Elaborada pela autora.

Como pode ser verificado, a quantidade de ferro presente na Amostra 2 está abaixo do limite de quantificação do método proposto. Por outro lado, na Amostra 1 a quantidade de ferro está abaixo do limite estipulado pelo CONAMA, desse modo, com relação ao ferro a amostra estaria apta ao descarte. Todos os resultados aqui apresentados estão expressos como a média de três determinações acompanhadas de seus respectivos desvios padrão e do intervalo de confiança de 95 %.

6 CONCLUSÕES

O agente complexante PAN se mostrou eficiente na formação do complexo hidrofóbico Fe-PAN, possibilitando a extração do ferro pelo uso do surfactante Triton X- 114.

A metodologia desenvolvida utilizando extração em ponto nuvem e espectrometria de absorção atômica com chama para detecção do ferro, se apresentou como uma alternativa interessante para determinação de ferro em baixas concentrações nas amostras de água de produção, em relação às técnicas comumente utilizadas. O método é simples, de baixo custo, minimiza a utilização de solventes orgânicos, reduz o consumo de reagentes e amostras.

O emprego do planejamento experimental e metodologias de superfície de respostas se mostraram como uma importante ferramenta para a otimização do método de extração, uma vez que foi possível atingir a condição ótima de experimentação com reduzido número de experimentos, que diminuiu o tempo, custos e geração de resíduos.

Na validação do método, a avaliação da linearidade das curvas analíticas indica que o método apresenta linearidade na concentração de ferro estudada. Além disso, as curvas analíticas apresentam significância estatística. É verificado ainda que o método apresenta boas características de desempenho (linearidade, limites de detecção e quantificação, precisão e recuperação).

O método proposto se mostrou viável para determinação de ferro em água de produção, pois o LD e LQ do método estão abaixo do nível de concentração de ferro estabelecido pelo CONAMA.

O efeito de matriz se pronunciou de forma significativa de forma negativa, fazendo-se necessário a quantificação de ferro em água de produção pela curva analítica de adição de padrão.

Os resultados obtidos permitem afirmar que a metodologia proposta pode ser aplicada para a determinação ferro em amostras de água de produção.

REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA – ANVISA. **Resolução nº899, de 29 de maio de 2003**, que revoga a Resolução nº 475 e dispõe sobre validação de métodos analíticos e bioanalíticos e determina a publicação do “Guia para validação de métodos analíticos e bioanalíticos”. Brasília, DF, 02 jun. 2003.

ALTUNAY, N.; GÜRKAN, R. A New Cloud Point Extraction Procedure for Determination of Inorganic Antimony Species in Beverages and Biological Samples by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **Food Chemistry**. v.175, p.507-515, 2015.

AMINI, S. *et al.* Mathematical modelling of a hydrocyclone for the down-hole oil-water separation (DOWS). **Chemical Engineering Research and Design**. v.90, p.2186-2195, 2012.

ANDRADE, G. C. R. M. **Análises multirresíduos de agrotóxicos em tomate (*Lycopersicon esculentum* Mill) utilizando CG-EM e monitoramento**. 2009. 116 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Centro de Energia Nuclear na Agricultura, Universidade de São Paulo, Piracicaba, 2009.

ARAIN, S. S. *et al.* Preconcentration of toxic elements in artificial saliva extract of different smokeless tobacco products by dual-cloud point extraction. **Microchemical Journal**. v.112, p.42-49, 2014.

BARROS, T. T. **Degradação biológica de água de produção de petróleo utilizando reatores em bateladas sequenciais**. 2009. 124f. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Recursos Hídricos e Saneamento da Universidade Federal de Alagoas, Maceió, 2009.

BEZERRA, M. A. B.; FERREIRA, S. L. C. **Extração em ponto nuvem: princípios e aplicações em química analítica**. Edições Uesp, 2006.

BEZERRA, M. A.; BRUNS, R. E.; FERREIRA, S. L. C. Statistical Design-Principal Component Analysis Optimization of a Multiple Response Procedure using Cloud Point Extraction and Simultaneous Determination of Metals by ICP OES. **Analytica Chimica Acta**. v.580, p.251-257, 2006.

BEZERRA, M. A.; CONCEIÇÃO, A. L. B.; FERREIRA, S. L. C. A pre-concentration procedure using cloud point extraction for the determination of manganese in saline effluents of a petroleum refinery by flame atomic absorption. **Spectrometry Microchimica Acta**. v.154, p.149-152, 2006

BEZERRA, M. A. *et al.* Internal standardization for the determination of cadmium, cobalt, chromium and manganese in saline produced water from petroleum industry by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after cloud point extraction. **Spectrochimica Acta Part B**. v.62, p.985-991, 2007.

BEZERRA, M. A.; ARRUDA, M. A. Z.; FERREIRA, S. L. C. "Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review" **Applied Spectroscopy Reviews**. v.40, p.269-299, 2005.

BEZERRA, M. A.; MIRÓ, M.; FERREIRA, S. L. C. Review article - Chemometric tools in electroanalytical chemistry: Methods for optimization based on factorial design and response surface methodology. **Microchemical Journal**. v.92, p.58-67, 2009.

BORGES, D. L. G. *et al.* Cloud-point extraction for the determination of Cd, Pb and Pd in blood by electrothermal atomic spectrometry, using Ir or Ru as permanent modifiers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v.18, p.501-507, 2003.

BORDIER, C. Phase Separation of Integral Membrane Proteins in Triton X-114 Solution. **The Journal of Biological Chemistry**. v.256, p.1604-1607, 1981.

BOSQUE-SENDRA, J. M. *et al.* Optimization of analytical methods by using Doehlert's design. **Analytical Proceedings**. v.32, p.375-377, 1995.

ÇAKMAKCI, M. KAYAALP, N.; KOYUNCU, I. Desalination of produced water from oil production fields by membrane processes. **Desalination**. v.222, p.176-186, 2008.

CASSELLA, R. J.; OLIVEIRA, E. P.; MAGALHÃES, O. I. B. Direct determination of vanadium in high saline produced waters from offshore petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**. v.69, p.48-54, 2006.

CASSELLA, R. J. *et al.* Direct determination of manganese in produced waters from petroleum exploration by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry using Ir–W as permanent modifier. **Talanta**. v.85, p.414-419, 2011.

CHUI, Q. S. H.; ZUCCHINI, R. R.; LICHTIG, J. Qualidade de medições em química analítica. Estudo de caso: determinação de cádmio por espectrofotometria de absorção atômica com chama. **Química Nova**. v.24, p.374-380, n.3, 2001.

COELHO, L. M.; ARRUDA, M. A. Z. Preconcentration procedure using cloud point extraction in the presence of electrolyte for cadmium determination by flame atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta B**. v.60, p.743-448, 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA nº 357, de 17 de março de 2005, que revoga a resolução CONAMA nº 20/86 e dispõe sobre a classificação dos corpos de água e diretrizes ambientais para o seu enquadramento, bem como estabelece as condições e padrões de lançamento de efluentes, e dá outras providências. Brasília, DF, 17 mar. 2005.

CONSELHO NACIONAL DO MEIO AMBIENTE – CONAMA. Resolução CONAMA nº 393/99, de 8 de agosto de 2007, que complementa a Resolução CONAMA nº 357/05 (art. 43, § 4º) e dispõe sobre o descarte contínuo de água de processo ou de produção em plataformas marítimas de petróleo e gás natural, e dá outras providências. Brasília, DF, 8 ago. 2007.

CORDERO, B. M. *et al.* Cloud point methodology: a new approach for preconcentration and separation in hydrodynamic systems of analysis. **Talanta**. v.40, p.1703-1710, 1993.

CORTI, M.; MINERO, C. Cloud point transition in nonionic micellar solution. **Journal of Physical Chemistry**. v.88, p.309-317, 1984.

COSTA, T. M. S.; OLIVEIRA, R. S.; LUNA, A. S. Utilização de planilha eletrônica para calibração instrumental, análise da variância e testes de significância de um método espectrométrico. **Revista Analytica**. v.21, p.46-51, 2006.

DANZER, K.; CURRIE, L. A. Guidelines for calibration in analytical chemistry: Part 1. **Fundamentals and single component calibration. Pure & Appl. Chem.** v.70, p.993-1014, n.4, 1998.

DURUKAN, I. *et al.* Determination of iron and copper in food samples by flow injection cloud point extraction flame atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal.** v.99, p.159-163, 2011.

ESCALEIRA, L. A.; SANTELLI, R. E.; OLIVEIRA, E. P. Preconcentration procedure for determining trace amounts of Ni, Cd, Pb and Cu in high-salinity waters after cloud-point extraction. **International Journal of Environmental Analytical Chemistry.** v.89, p.515-527, 2009.

EKINS, P.; VANNER, R.; FIREBRACE, J. Zero emissions of oil in water from offshore oil and gas installations: economic and environmental implications. **Journal of Cleaner Production,** v. 15, p. 1302-1315, 2007.

EZODDIN, M.; SHEMIRANI, F.; KHANI, R.; Application of mixed-micelle cloud point extraction for speciation analysis of chromium in water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Desalination.** v.262, p.183-187, 2010.

FARAG, A.M. e HARPER, D.D. A review of environmental impacts of salts from produced water on aquatic resources. **International Journal of Coal Geology,** v. 126, p. 157-161, 2014.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* Box-Behnken design: An alternative for the optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta.** v.597, p.179-186, 2007.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* Use of factorial design and Doehlert matrix for multivariate optimisation of an on-line preconcentration system for lead determination by flame atomic absorption spectrometry, **Analytical and Bioanalytical Chemistry.** v.375, p.443-449, 2003.

FERREIRA, S. L. C. *et al.* An on-line continuous flow system for copper enrichment and determination by flame atomic absorption spectrometry. **Analytical Chimica Acta.** p.259-264, 2000.

FIGUEREDO, K. S. L. **Estudo da água produzida em diferentes zonas de produção de petróleo, utilizando a hidroquímica e a análise estatística de parâmetros químicos.** 2010 123f. Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2010.

FILIK, H; GIRAY, D. Cloud point extraction for speciation of iron in beer samples by spectrophotometry. **Food Chemistry.** v.130, p.209-213, 2012.

FRANKEWICH, R. P.; HINZE, W. L. Evaluation and optimization of some factors affecting nonionic surfactant mediated phase separations. **Analytical Chemistry.** v.66, p.944-954, 1994.

FREIRE, A. S.; SANTELLI, R. E. Trace elements determination in high salinity petroleum produced formation water by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry after matrix separation using Chelex-100® resin. **Spectrochimica Acta Part B.** v.71-72, p.92-97, 2012.

FURTADO, J. G. C. **Estudo de impactos ambientais causados por metais pesados em água do mar na baía de São Marcos: correlações e níveis background.** 2007 57f. Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2007.

GALBEIRO, R.; GARCIA, S.; GAUBEUR, I. A green and efficient procedure for the preconcentration and determination of cadmium, nickel and zinc from freshwater, hemodialysis solutions and tuna fish samples by cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Trace Elements in Medicine and Biology.** v.28, p.160-165, 2014.

GOMES, A. P. P. **Gestão ambiental da água produzida na indústria de petróleo: melhores práticas e experiências internacionais.** 2014 120f. Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Planejamento Energético, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2014.

GOUDA, A. A. Cloud point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of trace amount of manganese(II) in water and food samples.

Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy. v.131, p.138-144, 2014.

GU, T.; GALERA-GÓMEZ, P. A. Clouding of Triton X-114: the effect of added electrolytes on the cloud point of Triton X-114 in the presence of ionic surfactants. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* v.104, p.307-312, 1995.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa.** Tradução da 8. ed. Norte-americana. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

HINZE, W.; PRAMAURO, E. A Critical review of surfactant-mediated phase separations (cloud-point extractions): theory and applications, **Critical Review Analytical Chemistry.** v.24, p.133-177, 1993.

INSTITUTO NACIONAL DE METROLOGIA NORMALIZAÇÃO E QUALIDADE INDUSTRIAL - INMETRO. **DOQ-CGCRE-008: Orientações sobre validação de métodos analíticos.** Revisão 04, 2011.

INTERNATIONAL UNION OF PURE AND APPLIED CHEMISTRY – IUPAC. **IUPAC Agrochemical information.** Disponível em: <<http://sitem.herts.ac.uk/aeru/iupac/>>. Acesso em: 30 abr. 2014.

KUBAN, P.; GUCHARDI, R.; HAUSER, P. C. Trace-metal analysis with separation methods. **Trends Analytical Chemistry.** v.24, p.192-198, n.3, 2005.

LEE, J. D. **Química Inorgânica não tão concisa.** 5ªed. Edgard Blucher LTDA, 1999.

LIGIERO, C. B. P. *et al.* Comparação entre métodos de quantificação em cromatografia gasosa: um experimento para cursos de química. **Química Nova.** v.32, p.1338-1341, n.5, 2009.

LIMA, R. M. G.; WILDHAGEN, G. R.S.; CUNHA, J. W. S. S. Remoção do íon amônio de águas produzidas na exploração de petróleo em áreas offshore por adsorção em clinoptilolita. **Química Nova,** v. 31, n. 5 p. 1237-1242, 2008.

LINDMAN, B.; WENNESTROM, H. J. Nonionic micelles grow with increasing temperature, **Physical Chemistry**. v.95, p.6053-6054, 1991.

LÓPEZ-GRÍO, S. *et al.* Effect of a variety of organic additives on retention and efficiency in micellar liquid chromatography. **Analytical Chemistry**. v.72, p.4826-4835, 2000.

LUNDSTEDT, T. *et al.* Experimental design and optimization. **Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems**. v.42, p.3-40, 1998

MANIASSO, N. Ambientes Micelares em Química Analítica. **Química Nova**. v.24, p.87-101, n.1, 2001.

MARANHÃO, T. A. *et al.* Cloud point extraction for the determination of lead and cadmium in urine by graphite furnace atomic absorption spectrometry with multivariate optimization using Box–Behnken design. **SpectrochimicaActa Part B**. v.62, p.1019-1027, 2007.

MATOS, G. D. *et al.* Speciation of chromium in river water samples contaminated with leather effluents by flame atomic absorption spectrometry after separation/preconcentration by cloud point extraction. **Microchemical Journal**. v.92, p.135-139, 2009.

MONTGOMERY, D. C. **Design and analysis of experiments**. 4^a ed. New York: Wiley, 1996.

MOTTA, A. R. P. *et al.* Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. **Eng Sanit Ambient**, v.18, n.1, p. 15-26, 2013.

MUKHERJEE, P. *et al.* Clouding behaviour in surfactant systems. **Advances Colloid and Interface Science**. v.162, p.59-79, 2011.

NASCENTES, C. C.; ARRUDA, M. A. Z. Cloud point formation based on mixed micelles in the presence of electrolytes for cobalt extraction and preconcentration. **Talanta**. v.61, p.759-768, 2003.

NETO, B. B.; PIMENTEL, M. F.; ARAUJO, M. C. U. Recomendações para calibração em química analítica – Parte I. Fundamentos e calibração com um componente (calibração univariada). **Química Nova**. v.25, p.856-865, n.5, 2002.

NETO, B. B.; SCARMÍNIO, I. S.; BRUNS, R. E. **Como fazer experimentos**. 4ªed. Porto Alegre: Bookman, 2010.

NEVES, C. F. C.; SCHVARTZMAN, M. M. A. M.; JORDÃO, E. Variables search technique applied to gas separation. **Química Nova**. v.25, p.327-329, n.2, 2002.

OLIVEIRA, R. C. G.; OLIVEIRA, M. C. K. Remoção de contaminantes tóxicos dos Efluentes Líquidos oriundos da atividade de Produção de petróleo no mar. **Boletim técnico. PETROBRAS**, Rio de Janeiro, v.43 (2): p. 129-136, 2000.

OLIVEIRA, E.; SANTELLI, R.; CASELLA, R. Direct determination of lead in produced optimization of analytical methods. **Analytica Chimica Acta**. v.597, p.179-186, 2007.

PALEOLOGOS, E. K.; *et al.* On-line sorption preconcentration of metals based on mixed micelle cloud point extraction prior to their determination with micellar chemiluminescence: application to the determination of chromium at ng l^{-1} levels. **Analytica Chimica Acta**. v.477, p.223-231, 2003.

PALEOLOGOS, E. K.; GIOKAS, D. L.; KARAYANNIS, M. I. Micelle-mediated separation and cloud-point extraction. **Trends in Analytical Chemistry**. v.24, p.426-436, 2005.

PELIZZETTI, E.; PRAMAURO, E. Analytical Applications of Organized Molecular Assemblies. **Analytica Chimica Acta**. v.169, p.1-29, 1985.

PEREIRA, M. G.; ARRUDA, M. A. Z.; Trends in Preconcentration Procedures for Metal Determination Using Atomic Spectrometry Techniques. **Microchimistry Acta**. v.141, p.115-131, 2003.

PONCE, L. D. P. C.; Determinação de Cádmio, Zinco e Cobalto em Amostras Ambientais por Espectrometria de Absorção Atômica de Chama, após Procedimento de Extração Líquido-Sólido Utilizando Naftaleno Modificado com PAN. 1995. 118f.

Tese (Doutorado em Química Analítica). Universidade Estadual de Campinas. Campinas. SP, 1995.

PORTAL BRASIL. **Entenda as vantagens competitivas do petróleo**. Disponível em: <<http://www.brasil.gov.br/infraestrutura/2011/12/entenda-as-vantagens-competitivas-do-petroleo>>. Acessado em: 15 mai. 2014.

PYTLAKOWSKA, K.; KOZIK, V.; DABIOCH, M. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review. **Talanta**. v.110, p.202-228, 2013.

QUINA, F. H.; HINZE, W. L. Surfactant-mediated cloud point extractions: an environmentally benign alternative separation approach. **Industrial e Engineering Chemistry Research**. v.38, p.4150-4168, 1999.

RIBEIRO, F. A. L. *et al.* PCA: uma ferramenta para identificação de traçadores químicos para água de formação e água de injeção associadas à produção de petróleo. **Química Nova**. v.36, n.9, 2013.

SAFAVI, A. *et al.* Cloud point extraction, preconcentration and simultaneous spectrophotometric determination of nickel and cobalt in water samples. **Spectrochimica Acta Part A**. v.60, p.2897-2901, 2004.

SAHIN, Ç. A.; TOKGOZ, I; BEKTAS, S. Preconcentration and determination of iron and copper in spice samples by cloud point extraction and flow injection flame atomic absorption spectrometry. **Journal of Hazardous Materials**. v.181, p.359-365, 2010.

SAMADDAR, P. E SEN, K. Cloud Point Extraction: A Sustainable Method Of Elemental Preconcentration And Speciation. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. v.20, p.1209-1219, 2014.

SALVIA, M. V.; CREN-OLIVÉ, C.; VULLIET, E. Statistical evaluation of the influence of soil properties on recoveries and matrix effects during the analysis of pharmaceutical compounds and steroids by quick, easy, cheap, effective, rugged and safe extraction followed by liquid chromatography–tandem mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**. v.1315, p.53-60, 2013.

SCHOTT, H. Effect of inorganic additives on solutions of nonionic surfactants. **Journal of Colloid and Interface Science**. v.192, p.458-162, 1997.

SHARMA, K. S.; PATIL S. R.; RAKSHIT, A. K. Study of the cloud point of $C_{12}E_n$ nonionic surfactants: effect of additives. **Colloids and Surfaces A: Physico chem Eng. Aspects**. v.219, p.67-74, 2003.

SHIBATA, S. Solvent Extraction and Spectrophotometric Determination of Metals with 1-(2-Pyridilazo)-2-Naphtol. **Analytica Chimica Acta**. v.25, p.348-359, 1961.

SHOKROLLAHI, A. *et al.* Application Of Cloud Point Preconcentration And Flame Atomic Absorption Spectrometry For The Determination Of Cadmium And Zinc Ions In Urine, Blood Serum And Water Samples. **Química Nova**. v.36, n.3, p.368-374, 2013.

SILVA, M. A. M; FRESCURA, V. L. A.; CURTIUS, A. J. Determination of noble metals in biological samples by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, following cloud point extraction. **Spectrochimica Acta Part B**. v.56, p.1941-1949, 2000.

SILVA, M. F. *et al.* Cloud Point extraction, preconcentration and spectrophotometric determination of erbium(III)-2-(3,5-dichloro-2-pyridylazo)-5-dimethylaminophenol. **Analytical Chimica Acta**. v.342, p.229-238, 1997.

SKOOG, D. A. *et al.* **Fundamentals of analytical chemistry**. 9. ed. Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning, 2013.

STALIKAS, C. D. Micelle-mediated extraction as a tool for separation and preconcentration in metal analysis, **Trends in Analytical Chemistry**. v.21, p.343-355, 2002.

ULUSOY, H. I. *et al.* Development of a cloud point extraction and preconcentration method for determination of trace aluminum in mineral waters by FAAS **Microchemical Journal**. v.99, p.76-81, 2011.

WATANABE, H.; TAKANA, H. A non – ionic surfactant as a new solvent for liquid – liquid extraction of zinc (II) with 1-(2-pyridylazo)-2-naphthol. **Talanta**. v.25, p.585-589, 1978.

WUILLLOUD, J. C. A. *et al.* Synthesis and Application of a New Thiazolylazo Reagent for Cloud point extraction and Determination of Cobalt in Pharmaceutical Preparations. **Journal of AOAC International**. v.94, n.4, p.1304-1309, 2011.

YEUNG, C. W. *et al.* Analysis of bacterial diversity and metals in produced water, seawater and sediments from an offshore oil and gas production platform. **Marine Pollution Bulletin**. v.62, p.2095-2105, 2011.