

# *Monografia de Graduação*

## **A Importância da Determinação de Metais Pesados nos Derivados de Petróleo**

**Gustavo Henrique Vieira Pereira Pinto**

**Natal, julho de 2006**

# **MONOGRAFIA DE GRADUAÇÃO**

## **TÍTULO**

A Importância da Determinação de  
Metais Pesados nos Derivados de Petróleo

## **ALUNO DE GRADUAÇÃO**

Gustavo Henrique Vieira Pereira Pinto

## **ORIENTADOR UFRN**

Professor Dr. Afonso Avelino Dantas Neto

## **ORIENTADORES CTGÁS**

Dr. Glauber José Turolla Fernandes  
Dr. Francisco Laerte de Castro

## **PERÍODO**

20/02/2006 à 28/06/2006

**Natal/RN, Julho/2006.**

**PINTO, Gustavo Henrique Vieira Pereira** – Título: A Importância da Determinação de Metais Pesados nos Derivados de Petróleo, Monografia, UFRN, Departamento de Engenharia Química, Programa de Recursos Humanos – PRH 14/ANP. Área de concentração: Engenharia de Processos em Plantas de Petróleo e Gás Natural.

Orientador UFRN: Professor Dr. Afonso Avelino Dantas Neto  
Orientadores CTGÁS: Dr. Glauber José Turolla Fernandes  
Dr. Francisco Laerte de Castro

---

**RESUMO:** O referido estágio foi realizado no Centro de Tecnologias do Gás - CTGÁS, Laboratório de Meio Ambiente, durante o período de 20/02/2006 à 28/06/2006, visando como atividade principal a operação plena do Espectrofotômetro de Absorção Atômica, utilizado para análise de Metais Pesados em diversas matrizes, sendo enfatizado neste trabalho a matriz referente ao Petróleo e seus Derivados.

---

**Palavras chaves:**

Metais Pesados;  
Petróleo e Derivados;  
Espectrofotometria de Absorção Atômica.

**Natal/RN, Julho/2006.**

## **ABSTRACT**

### **The Importance of Heavy Metals Determination in Petroleum Derivatives**

This traineeship was carried out at the Center of Gas Technologies - CTGÁS, Environment Laboratory, during February 20, 2006 until June 28, 2006 aiming at as main activity the complete operation of the Atomic Absorption Spectrophotometer, used for heavy metal analysis in diverse matrices, being emphasized in this work the Oil and its Derivatives matrices.

**Natal/RN, July/2006.**

## **AGRADECIMENTOS**

A DEUS, pela dádiva suprema da vida, por tudo que fui, sou e serei, permitindo-me vencer esta longa jornada.

A meus pais, José Ney Pereira Pinto e Zélia Maria Vieira Pereira Pinto, que acima de apoio fraternal, também forneceram forte apoio intelectual. Aos meus irmãos Humberto Henrique e Ricardo Henrique pelo apoio e incentivo nessa jornada. À minha noiva, Priscilla Oliveira Alves, por compreender e suportar pacientemente a distância durante cinco anos.

Ao Professor Orientador Dr. Afonso Avelino Dantas Neto, pelos ensinamentos, cujos temas foram de fundamental importância para elaboração desse trabalho.

A Professora Dra. Márcia Maria Lima Duarte, orientadora dedicada durante todo o período do curso de graduação.

Ao Centro de Tecnologias do Gás - CTGÁS, pela possibilidade de realização do estágio e aos Orientadores do Laboratório de Meio Ambiente, Dr. Glauber José Tuolla Fernandes e Dr. Francisco Laerte de Castro, os quais se dedicaram plenamente durante o planejamento e execução de todas as atividades, fornecendo ensinamentos relativos a essa importante ferramenta que é a Química Analítica.

Aos professores da Universidade Federal do Rio Grande do Norte, pelas lições de saber.

A Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis, que através da comissão gestora PRH14 contribuiu financeiramente para a realização deste trabalho.

A todos os colegas do Centro de Tecnologias do Gás e do Curso de Engenharia Química, que compartilharam não apenas nos momentos felizes, mas especialmente contribuíram nos momentos difíceis para que atingisse meus objetivos.

Aos tios (as) e primos (as), em especial ao tio Herbert de Souza Vieira, por ter me auxiliado a trilhar este caminho, manifesto meu agradecimento e estima.

A minha Avó, Josefa Machado, pelas preces e orações.

A todos aqueles que contribuíram, direta ou indiretamente, para esta formação que se torna mais uma vitória em minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	09
2. HISTÓRICO DA EMPRESA	09
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	13
3.1 Petróleo e Derivados	13
3.2 Espectrofotometria de Absorção Atômica	20
3.2.1 Campos de Aplicação	23
3.2.2 Comprimento de Onda	23
3.2.3 Componentes Fundamentais de um Espectrofotômetro	26
3.2.3.1 Lâmpada de Cátodo Oco	27
3.2.3.2 Monocromadores	29
3.2.3.3 Tubo Fotomultiplicador	30
3.2.4 Absorção de Luz	31
3.2.5 Reagentes de Elevada Pureza	35
3.2.6 Tratamento de Amostras	35
3.2.7 Métodos de Atomização da Amostra	38

3.2.7.1 Método de Chama	38
3.2.7.2 Método do Forno de Grafite	40
3.2.7.3 Geração de Hidretos	44
3.2.7.4 Unidade de Vaporização de Mercúrio	46
3.2.8 Amostrador Automático	49
4. ATIVIDADES REALIZADAS	50
4.1 Montagem do Espectrofotômetro de Absorção Atômica	50
4.2 Pesquisa de Metodologias de Tratamento de Amostras	50
4.3 Procedimento Experimental	51
4.3.1 Recipientes de armazenamento	51
4.3.2 Tratamento de amostras	51
4.3.3 Instrução de Trabalho	54
4.3.4 Procedimento Operacional	54
5. CONCLUSÃO	57
6. REFERÊNCIAS	58
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	



A quantificação dos elementos químicos metálicos nas matérias primas e produtos da indústria petroquímica é essencial para avaliar a qualidade desses produtos, o que, por sua vez, demanda o desenvolvimento de metodologias analíticas avançadas para determinação de elementos a nível traço em amostras de petróleo e derivados. Informações de concentração de elementos traços têm se tornado muito importantes para caracterização geoquímica de rochas e projetos de processamento do óleo, óleos combustíveis leves e pesados, diesel, gasolina, querosene de aviação, gás natural, lubrificantes, análise de emissões geradas na queima desses combustíveis, fluidos de perfuração, água produzida e centenas de produtos de gerações das refinarias.

O objetivo deste trabalho é mostrar a utilização da Espectrofotometria de Absorção Atômica na determinação e monitoramento de Metais Pesados em Petróleo e seus Derivados.

## **2. HISTÓRICO DA EMPRESA**

O Centro de Tecnologias do Gás – CTGÁS, é um consórcio resultado de uma aliança entre o Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial - SENAI e a Petróleo Brasileiro S/A - Petrobrás, e cumpre um papel decisivo no desenvolvimento sustentado da indústria nacional, incentivando a competitividade empresarial e disseminando o uso de gás natural nos diversos segmentos de mercado.

O Centro atende às demandas da cadeia produtiva do gás natural através das atividades integradas de pesquisa aplicada, assessoria técnica, informação tecnológica e educação profissional.

O CTGÁS foi pensado a partir de dois modelos de gestão de tecnologias: o modelo dos Centros de Excelência da Petrobrás e o modelo dos Centros

Nacionais de Tecnologia do SENAI. A partir de sua estrutura localizada em Natal-RN e mais em 15 outros Estados da Federação Brasileira, o CTGÁS se propõe a atender o mercado nacional, através da Rede Nacional de Núcleos de Tecnologias do Gás (REGÁS), com os seguintes objetivos:

- Elevar a disponibilidade e a confiabilidade dos sistemas de utilização do GN e de outros combustíveis gasosos;
- Conscientizar e promover a utilização da energia de gás natural enfatizando aspectos de custo, eficiência, segurança e impacto ambiental;
- Contribuir para o aumento da competitividade das indústrias com a utilização do gás natural;
- Maximizar a eficiência energética dos sistemas de consumo para todos os segmentos de aplicação do GN;
- Contribuir para a melhoria das condições ambientais do país, a partir do incentivo para a utilização da energia do gás natural em substituição a outras fontes ou insumos.

A sua moderna estrutura física, distribuída em mais de 14.000 m<sup>2</sup>, conta com 11 Laboratórios de serviços, 7 Laboratórios de ensino, 7 Oficinas-didáticas (inclusive uma Oficina Escola – Unidade Convertedora), 20 Salas de aula, 2 Auditórios com capacidade para 70 e 195 pessoas, 2 Salas de videoconferência (conexão com a Infovia CNI) e Biblioteca especializada em Gás Natural.

## **LABORATÓRIOS DE SERVIÇO**

- **Qualidade do Gás**

Efetua análises e caracterizações químicas que possibilitam aferir a qualidade do gás natural através do monitoramento de suas propriedades físico-químicas, bem como de sua composição.

➤ **Combustão**

Realiza ensaios para certificação e homologação de queimadores e/ou sistemas de combustão industrial a gás natural.

➤ **Ensaio de Materiais**

É destinado à prestação de serviços para os mais diferentes tipos de indústrias, estando capacitado a realizar diversas atividades acerca de caracterização de materiais.

➤ **Medição de Vazão de Gás**

Destina-se a atender a demanda de calibrações de medidores de vazão de gás natural atualmente existente no país.

➤ **Meio Ambiente**

Atende às demandas regionais e nacionais de controle e monitoramento ambiental relativas à produção, transporte e utilização do gás natural, petróleo e seus derivados.

➤ **Pressão**

Tem por finalidade prestar serviços de calibração de manômetros analógicos e digitais, garantindo rastreabilidade e confidencialidade das informações geradas.

➤ **Processamento de Gás**

Presta serviços e desenvolve pesquisa na área de processamento de gás como busca do domínio da tecnologia GTL.

➤ **Simulação Numérica**

Realização de trabalhos de simulação numérica computacional de processos de escoamento de gás natural aplicados para modelar sistemas de transporte e distribuição e para processos de combustão do gás natural.

➤ **Temperatura**

Tem por finalidade de prestar serviços de calibração de medidores de temperatura.

➤ **Teste de Cilindros**

Destina-se a realizar requalificação de cilindros para gás natural; com utilização de ensaio hidrostático pelo método da camisa d'água em cilindros de aço.

➤ **Teste de Equipamentos**

Objetiva realizar ensaios em equipamentos domésticos que utilizam o GN e GLP como combustível, segundo as normas técnicas e especificações vigentes.

### **3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**

#### **3.1 Petróleo e Derivados**

O petróleo consiste, basicamente, de uma mistura de hidrocarbonetos, parafínicos, naftênicos e aromáticos, com certa quantidade de elementos metálicos e metalóides, principalmente na forma de compostos organometálicos ou de dispersão de colóides inorgânicos. (SOUZA, 2003).

Um exemplo típico é a presença de vanádio e níquel que estão na forma de compostos porfirínicos e/ou complexos organometálicos com ligantes tetra dentados de caráter não-porfirínico. Complexos semelhantes dos elementos ferro, cobre, zinco, cobalto, mercúrio e cromo também são encontrados. Arsênio e antimônio podem estar presentes como arsinas e estibinas de baixa massa molecular, e o molibdênio e germânio podem ser encontrados como sais de ácidos carboxílicos. (SOUZA, 2003).

Diversas rotas são fontes de introdução desses elementos nas frações de petróleo e produtos derivados, por exemplo, durante o processo de destilação do óleo cru, onde os compostos organometálicos, compostos orgânicos que apresentam elemento químico metálico ligado a estruturas carbônicas, mais voláteis são transferidos para as suas frações mais leves. (SOUZA, 2003).

A corrosão também pode contribuir na introdução de elementos metálicos nos derivados do petróleo, pois durante longo tempo de estocagem ou processamento, alguns desses elementos podem ser introduzidos como contaminantes devido à corrosão de tanques e equipamentos. (SOUZA, 2003).

O uso de catalisadores nos processos de fracionamento, ou no óleo cru, pode ser fonte de metais e metalóides, como por exemplo, a introdução de arsênio e antimônio na gasolina devido ao uso de catalisadores para craqueamento. (SOUZA, 2003).

Elementos metálicos e metalóides são também propositalmente introduzidos em pequenas quantidades nas frações de petróleo, na forma de compostos variados, que possuem funções diversas, tais como: antioxidantes, dispersantes, inibidores de corrosão, agentes emulsificantes e antiespumantes. No caso de óleos combustíveis leves, alguns compostos metálicos de bário, cobre, cobalto, tungstênio, cromo ou ferro, na forma de naftenatos e alquilarilsulfonatos, são adicionados como catalisadores de combustão. (SOUZA, 2003).

Em óleos combustíveis pesados, além dos catalisadores de combustão, que contêm metais, inibidores de corrosão e aditivos antiatrito, sob a forma de naftenatos de magnésio, cálcio, bário ou zinco, alguns compostos inorgânicos como carbonatos de cálcio e magnésio, sulfonatos ou cloretos de magnésio, são também empregados. (SOUZA, 2003).

A concentração do metal no óleo combustível pode fornecer uma indicação útil sobre a concentração do elemento presente nas emissões geradas pela queima desses combustíveis. A determinação de elementos traço em óleo cru, óleo combustível e outras frações é de suma importância na obtenção de uma avaliação correta do impacto ambiental, principalmente considerando-se regiões de alta concentração automotiva ou nas redondezas de centrais termoelétricas. (SOUZA, 2003).

No caso das termoelétricas, os elementos traço são liberados para a atmosfera na pluma de gases provenientes da queima do combustível. A quantidade dos elementos traço emitidos para a atmosfera depende da eficiência de retenção na câmara de combustão, que depende de parâmetros ligados ao tipo de caldeira e de combustível utilizado, e da eficiência da coleta no precipitador eletrostático, que, por sua vez, depende da eficiência do precipitador. (SOUZA, 2003).

A comunidade europeia estabelece normas sobre a emissão desses elementos derivados de usinas de combustão e tem pressionado os países europeus a aprovar decretos que limitam a liberação dos elementos tóxicos para a atmosfera. Para termoelétricas que funcionam a óleo combustível, Alemanha e Itália fixaram níveis máximos de emissão para vários elementos, de acordo com sua toxicidade relativa. Por exemplo, o níquel, que representa um dos elementos a serem controlados em emissões devido aos seus efeitos mutagênicos e carcinogênicos, teve, na Itália, um limite estabelecido em 1 ppb no ar como o nível tolerável para a respiração. (SOUZA, 2003).

A concentração do vanádio encontrado em combustíveis fósseis líquidos é geralmente maior do que a de níquel, embora sua toxicidade seja consideravelmente menor. No caso da legislação italiana, o limite de emissão de vanádio é de 10 ppb. (SOUZA, 2003).

No caso de óleos combustíveis residuais, a queima de óleos residuais degradados contendo compostos de metais tóxicos, tais como, vanádio, potássio, sódio, etc, pode produzir muitos óxidos complexos sob a forma de finas partículas de escória fundida nos gases de queima, resultando em severa poluição atmosférica e problemas de saúde humana. Doenças incomuns ou um acréscimo do número de mortes podem também ter sido causados pela emissão destes poluentes ao ar em centros metropolitanos ou áreas de grande população. (SOUZA, 2003).

O desempenho de combustíveis, tais como diesel, gasolina e querosene de aviação, é altamente afetado devido à presença de espécies metálicas. No caso do óleo diesel, a presença de espécies químicas contendo Cu, Fe, Ni, entre outros, pode ocasionar a catálise de reações de oxidação que diminui o seu desempenho como combustível. Certas

espécies metálicas e metalóides, mesmo a níveis de ppb, são responsáveis por catalisarem reações oxidativas em óleo diesel, gasolina, nafta e querosene, reduzindo, com isso, sua estabilidade térmica a uma extensão indesejável. Níquel e vanádio, por exemplo, podem causar falhas em motores de combustão interna. (SOUZA, 2003).

O níquel, como um catalisador ativo de desidrogenação, modifica muito a seletividade do catalisador de quebra tipo zeólita, causando um aumento na formação de coque e hidrogênio e uma conseqüente perda de eficiência da gasolina. Em motores com alta taxa de compressão, a gasolina tende a explodir prematuramente e queimar irregularmente, produzindo uma série de explosões conhecidas como pré-ignição (batida de pino), o que leva a uma significativa perda de potência, podendo ainda causar sérios danos mecânicos à máquina. (SOUZA, 2003).

Em unidades de refino ou de craqueamento catalítico, vanádio, níquel, ferro e cobre presentes no óleo combustível agem como catalisadores tóxicos. Vanádio, um dos elementos traço mais significantes em óleos combustíveis em geral, produz efeitos deletérios nos revestimentos refratários, superfícies de metal de diversos fornos, caldeiras, motores e turbinas. Entre os compostos metálicos contidos em cinzas de óleos combustíveis, pentóxido de vanádio também é considerado como componente corrosivo importante. (SOUZA, 2003).

Os óleos lubrificantes constituem um derivado importante do petróleo, empregados para lubrificar superfícies metálicas em contato em sistemas mecânicos. Eles devem conter alguns aditivos a base de compostos de um ou mais dos elementos, tais como, fósforo, bário, cálcio, magnésio, zinco, antimônio, níquel, boro, cádmio, mercúrio, molibdênio,



selênio, estanho e cromo, para terem suas propriedades realçadas, e atender aos requisitos para aplicações especiais. (SOUZA, 2003).

Estes aditivos exercem funções diversas, tais como, antioxidantes, dispersantes, antidesgastantes, detergentes, etc e são comumente compostos organometálicos cujos ligantes são dietilcarbamatos e sulfonatos. Nos óleos lubrificantes, podem estar presentes metais na forma de quelatos (dietilfosfatos de Zn, Cd, Fe, Bi e Pb), acetilacetatos de alguns metais de transição (Ti, Mn, Fe, Co e Ni) ou na forma de O,O – dialquil diaril ou alquil aril ditiofosfato (DDP) de alguns metais (Zn, Ca, Ba, Ni, Sb, Bi, Cd, Fe, Pb, Ag). (SOUZA, 2003).

Porém, no caso específico desses derivados, mais importante do que a quantificação de metais no produto a ser utilizado, é o monitoramento da variação da quantidade de alguns elementos chave no óleo lubrificante usado. Em geral, a presença de certos elementos metálicos no óleo lubrificante pode ser associada com o desgaste de partes específicas dos dispositivos mecânicos. (SOUZA, 2003).

Os componentes metálicos dos motores e turbinas sofrem um desgaste contínuo mesmo em condições normais de operação. O constante atrito entre partes metálicas, altas temperaturas, pressão e corrosão causada por agentes químicos são os principais causadores desses desgastes. O desgaste físico origina partículas metálicas da ordem de alguns micrômetros, enquanto que, o desgaste químico, pode originar não apenas partículas metálicas, mas, também, espécies organometálicas solúveis, dependendo do tipo e severidade do desgaste. (SOUZA, 2003).

O tamanho da partícula e a concentração do metal no óleo lubrificante usado diferem de acordo com o elemento e dependem do tipo e tempo de uso do motor, do óleo no motor e da eficiência do filtro de óleo.

Na medida em que o motor funciona, a concentração de resíduo de metais aumenta, lentamente, devido ao desgaste normal. Este leve aumento indica que todos os componentes do motor estão funcionando normalmente. Contudo, se a concentração de um ou mais metais aumentar subitamente, é possível que algum componente esteja sofrendo desgaste excessivo. Tais partículas, que aparecem no óleo lubrificante, vão para coletores, filtros e sensores, podendo causar sérios danos e posterior falha do equipamento. (SOUZA, 2003).

A presença de Cobre deve ser controlada especialmente nas frações direcionadas para craqueamento catalítico e nas frações de gasolina direcionadas para reforma. No processo de craqueamento, o Cobre pode catalisar reações paralelas de desidrogenação que conduzem ao aumento de hidrogênio e produção de coque durante a produção de gasolina. No caso da Reforma, o Cobre pode desativar metais nobres, componentes do catalisador ativo. Nos produtos finais de refino, ele catalisa processos de oxidação e polimerização, produzindo gomas e sedimentos. (KOWALEWSKA, 2005).

O mercúrio é um elemento presente nos combustíveis fósseis, incluindo o gás natural, óleo cru, carvão, xistos e betumes. A queima desses combustíveis é a principal fonte antropogênica de mercúrio para a atmosfera e a principal contribuinte para o ciclo global do metilmercúrio na cadeia alimentar aquática. Petróleo e combustíveis derivados de Petróleo, podem possuir concentrações significativas de Mercúrio. A presença do Mercúrio também afeta o processo, pois reage com superfícies metálicas formando amalgamas, impedindo o funcionamento normal dos equipamentos. (BRANDÃO, 2005).

Na indústria do petróleo, o mercúrio danifica os trocadores criogênicos de calor; causa corrosão das ligas de alumínio presentes nas

plantas para processamento de produtos e no transporte; envenena catalisadores, reduzindo o seu tempo de vida; contamina os efluentes dos processos químicos e de refino e aumenta o risco à saúde dos trabalhadores. No óleo cru, as concentrações de mercúrio variam de 0,01 ppb a 10 ppm, estando presente em diferentes formas químicas. (COSTA, 2005).

O monitoramento de metais pesados nos fluidos de perfuração é importante, principalmente Bário, Cromo e Ferro. O Bário é usado no controle de densidade, como  $BaSO_4$ , com aproximadamente 90% da composição da lama. O Cromo aparece como compostos de Ferro-cromo e lignosulfonato de cromo, mantendo os sólidos suspensos. Ferro é usado como indicador de argilas de bentonita em colunas de água superiores próximas a plataforma. Portanto, esses fluidos devem receber atenção importante no seu tratamento e posterior descarte. (TROCINE, 1983).

Na indústria do petróleo vários segmentos podem agredir ao meio ambiente. No segmento representado pela Extração do Petróleo, o poluente mais relevante, particularmente pelo volume envolvido, é a Água Produzida juntamente com o petróleo. Dependendo das dimensões do reservatório, da área explorada e da capacidade de exploração, o volume de água produzida pode alcançar até 40.000 m<sup>3</sup> por dia, devendo ser caracterizada e tratada antes do descarte. A Água Produzida é potencialmente perigosa ao meio ambiente por causa dos vários elementos que a compõem. (SILVA, 2000).

A combinação de um ou mais desses elementos, a quantidade e as características do local onde o efluente for descartado devem ser levados em conta para avaliar um possível impacto ambiental. Poderá ocorrer poluição em rios, mares, lagos, contaminação em aquíferos e do solo, danos à flora e à fauna. O principal problema relacionado à presença de metais pesados deve-se a sua capacidade de bioacumulação na cadeia

alimentar. Diversos metais pesados podem ser encontrados na Água Produzida, como: Bário, Manganês, Mercúrio, Zinco, etc. (SILVA, 2000).

### **3.2 Espectrofotometria de Absorção Atômica**

Hoje em dia, as exigências de muitos setores por sistemas de análises de amplo alcance estão impulsionando avanços sem precedentes nas características de funcionalidade dos instrumentos. Os equipamentos devem ser capazes não só de realizar muitas tarefas, mas desde análises de rotina até projetos de Pesquisa e Desenvolvimento. As funções aprimoradas devem fornecer benefícios aos usuários num ambiente amigável, incorporando continuamente melhorias em sensibilidade e precisão, bem como tecnologia de funções de automação.

A disponibilidade de resultados confiáveis de elementos de metais em óleos combustíveis e lubrificantes possibilita diagnosticar níveis críticos dos constituintes naturais e contaminantes, aceitáveis para uma aplicação específica, promovendo, assim, uma otimização adequada ou minimização de consequência adversa do uso de um óleo em particular. O desafio é elaborar uma metodologia que permita determinação rápida e confiável de metais traço, com um mínimo de preparação de amostra e potencialmente aplicável a uma larga variedade de matrizes. Além da simplicidade, tal método, idealmente, deve ser suficientemente sensível, rápido, preciso, exato, e ter baixos custos operacionais.

Métodos óticos têm sido usados na análise de produtos derivados da indústria petroquímica por possuírem várias das características citadas acima. No caso da determinação de elementos traço, a espectrofotometria de absorção atômica tem sido ferramenta de escolha nas análises de óleo cru e de seus derivados combustíveis e lubrificantes como também de outros materiais derivados do petróleo usados na indústria em geral.

As análises desses materiais são um desafio analítico devido à complexidade de suas matrizes, o que requer cuidados especiais tanto no processo de preparação, introdução e avaliação/minimização dos variados tipos de interferências que potencialmente podem ocorrer. Um número relativamente limitado de metodologias são descritas na literatura para a determinação ao nível traço de elementos metálicos e semi-metálicos em amostras de óleo lubrificante e diesel, não se podendo considerar esse campo de estudos completamente explorado.

Dentre as diversas técnicas existentes atualmente, destacam-se: Espectrometria de Fluorescência Atômica Óptica e de Raios-X; Espectrometria de Emissão Atômica; Espectrometria de Massas, Espectrofotometria de Absorção Atômica, dentre outras. Abaixo, as referências são mais focadas a Espectrofotometria de Absorção Atômica.

O método baseia-se na absorção da energia radiante pelas espécies atômicas neutras, não-excitadas, em estado gasoso. Cada espécie atômica possui um espectro de absorção formado por uma série de estreitas raiais características devido a transições eletrônicas envolvendo os elétrons externos.

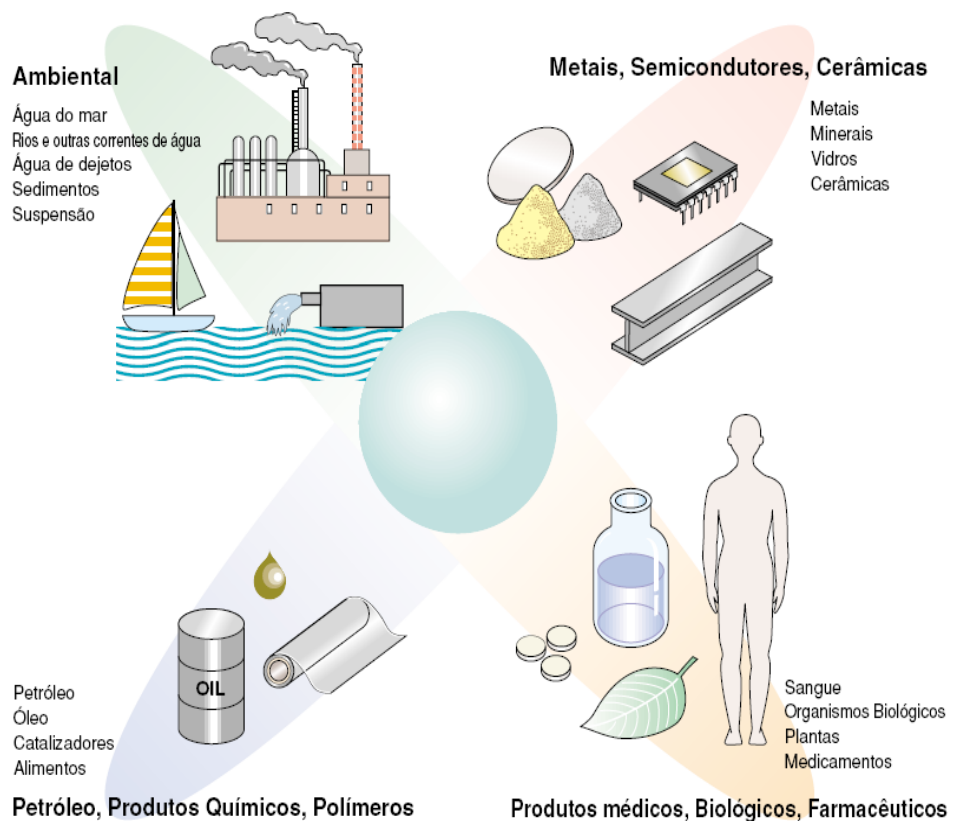
A maioria dessas transições corresponde a comprimentos de ondas nas regiões ultravioleta e visível. Certa espécie atômica, neutra e no estado fundamental, é capaz de absorver radiações de comprimentos de onda igual aos das radiações que ela, quando excitada, é capaz de emitir.

Na absorção atômica de chama, o elemento a determinar é levado à condição de uma dispersão atômica gasosa através da qual se faz passar, o feixe de radiação de uma fonte apropriada. O processo usual consiste em introduzir a solução da amostra, na forma de um aerossol, em uma chama

apropriada. A extensão da absorção, que se processa a custa de transições eletrônicas do estado fundamental a um estado energético mais alto, é uma medida da população de átomos do elemento responsável presente na chama e, portanto, da concentração do elemento na amostra.

### **3.2.1 Campos de Aplicação**

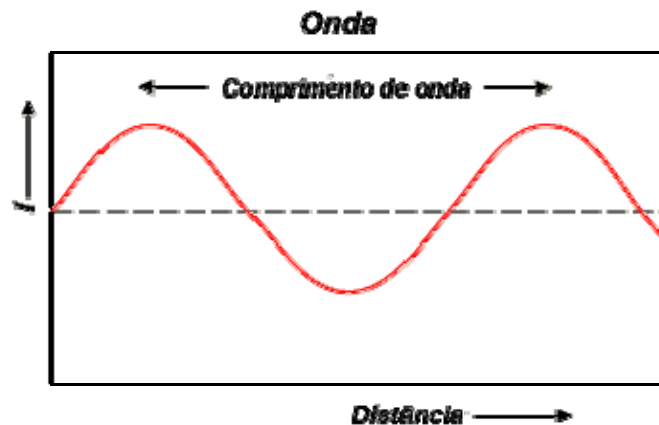
Existem diversas aplicações que a espectrofotometria pode atuar no que se refere a análise de metais pesados, conforme indicado na Figura 1:



**Figura 1: Campos de Aplicação**

### 3.2.2 Comprimento de Onda

Comprimento de onda é a distância entre valores repetidos num padrão de onda. É usualmente representado pela letra grega lambda ( $\lambda$ ). Numa onda sinusoidal, o comprimento de onda é a distância entre picos (ou máximos), conforme Figura 2:



**Figura 2: Comprimento de onda**

Na Figura 2, o eixo x representa a distância e o eixo y representa uma quantidade periódica, o campo elétrico para ondas eletromagnéticas. A altura no eixo y é também chamada de amplitude da onda.

O comprimento de onda  $\lambda$  tem uma relação inversa com a frequência  $f$  (Figura 3), a velocidade de repetição de qualquer fenômeno periódico. O comprimento de onda é igual à velocidade da onda dividida pela frequência da onda.

### **Região Espectral**

O Espectrofotômetro de Absorção Atômica atua numa faixa de 100 à 900 nm.

- Ultravioleta (UV)  $200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$
- Visível (Vis)  $400 \text{ nm} < \lambda < 700 \text{ nm}$
- Infravermelho  $700 \text{ nm} < \lambda < 1000 \text{ nm}$



As **ondas ultravioletas** são produzidas por objetos muito quentes, como o sol e outras estrelas. Transportam mais energia que as ondas luminosas comuns, razão pela qual penetram na pele e a queimam. Algumas loções protetoras bloqueiam os raios ultravioletas prejudiciais, evitando danos à pele;

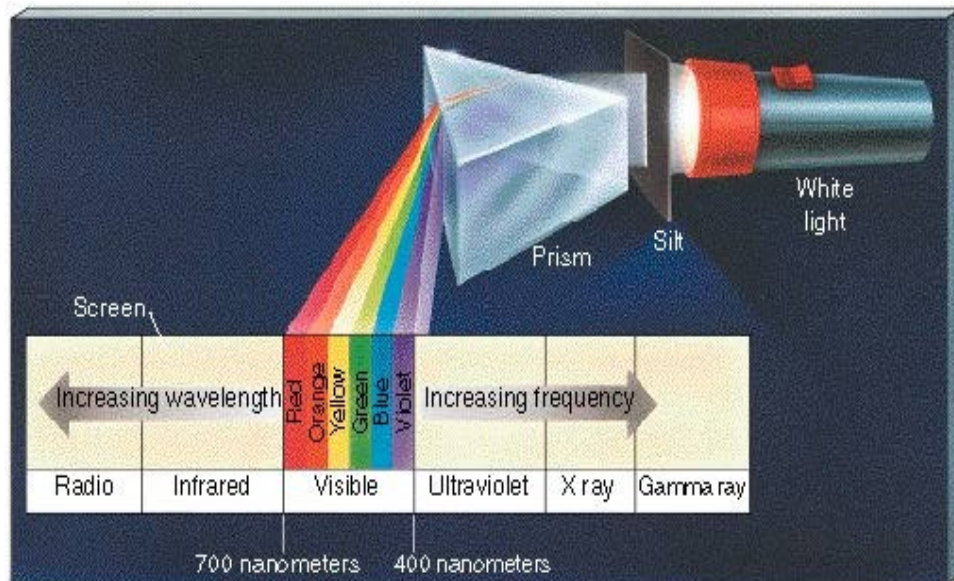
A **luz visível** corresponde a uma mistura de radiações que podem ser percebidas pelo olho humano;

As **ondas infravermelhas** são produzidas por objetos quentes, como a lava derretida dos vulcões;

**Radiação de microondas** de nível baixo permeia o espaço. Acredita-se que tenham sido originadas pelo Big Bang que criou o universo. Em forno de microondas, elas mudam rapidamente o alinhamento das moléculas de água, aquecendo o alimento;

**Raios X:** São capazes de penetrar as partes macias do nosso corpo, mas não conseguem atravessar os ossos. Como podem ser registrados em filme fotográfico, os raios X servem para mostrar partes que normalmente não poderiam ser vistas, como ossos quebrados;

**Os raios gama** - uma forma de radioatividade liberada por alguns núcleos atômicos - têm comprimento de onda muito curtos e transportam grande quantidade de energia, podendo penetrar em metais e no concreto. São muito perigosos: podem matar células vivas.



**Figura 3: Relação entre comprimento de onda e freqüência**

### 3.2.3 Componentes Fundamentais de um Espectrofotômetro

Os componentes fundamentais de um espectrofotômetro de absorção atômica compreendem uma fonte, que fornece as raias de emissão da espécie atômica interessada; um nebulizador-combustor, para induzir a amostra na forma de um aerossol na chama; um monocromador, para isolar o comprimento de onda desejado, e um sistema apropriado para medir a potência do sinal que alcança o detector fotossensível.

A Figura 4 mostra um espectrofotômetro de absorção atômica, modelo Shimadzu AA-6800.



**Figura 4: SHIMADZU AA-6800**

### **3.2.3.1 Lâmpada de Cátodo Oco**

Lâmpada de descarga luminosa com cátodo oco (Figura 5) consiste em dois eletrodos um dos quais em forma de copo é feito com o elemento especificado ou uma liga desse elemento. Uma descarga elétrica (15mA) ioniza os átomos do gás nobre (Neônio - Ne), que preenche a lâmpada a baixa pressão, que são acelerados para o cátodo e entram em contato com os átomos metálicos, onde a colisão com os átomos do gás ou a excitação dos elétrons eleva a energia dos átomos metálicos que posteriormente decai para um nível mais baixo pela emissão de luz.

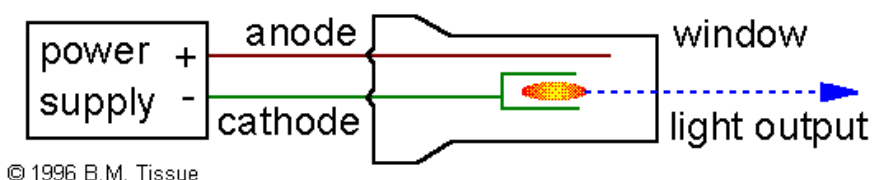
O material do ânodo não é crítico. As radiações consistem de linhas discretas do metal mais as do gás de enchimento. O gás é escolhido de modo a dar as menores interferências espectrais com o referido metal.

A principal objeção dessa fonte é o grande número de lâmpadas que se deve ter a mão. Há algumas lâmpadas de cátodo oco acessíveis, com vários metais contidos numa única estrutura do cátodo que aliviam de certa forma esse problema.

A Figura 6 mostra o princípio de funcionamento da lâmpada.



**Figura 5: Lâmpada de cátodo oco**



© 1996 B.M. Tissue

**A Figura 6: Princípio de funcionamento da lâmpada.**

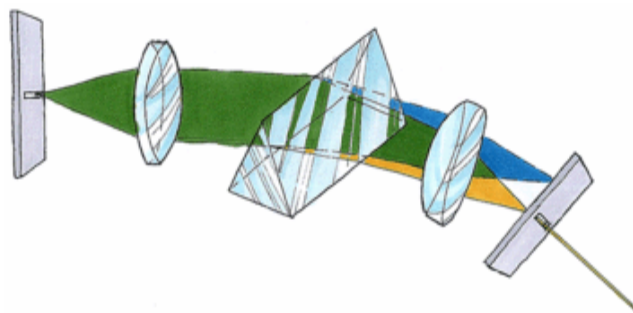
Os principais metais são:

Mn; Mg; Ni; Ca; Fe; Cu; Pb; Cr; K ;Ag; Se; Pt; Al; Na; Cd; Co;  
Hg; As; Au; B; Ba; Be; Bi; Cs; Dy; Er; Eu; Ga; Gd; Ge; Hf; Ho;  
In; Ir; La; Li; Lu; Mo; Nb; Nd; Os; Pd; Pr; Rb; Re; Rh; Ru; Sb;  
Sc; Si; Sm; Sn; Sr; Ta; Tb; Te; Ti; Tl; Tm; V; W; Y; Yb; Zn; Zr.

### 3.2.3.2 Monocromadores

Monocromadores (Figura 7) são instrumentos ópticos destinados a selecionar faixas do espectro de emissão de luz, ou seja, seleciona apenas "uma cor". A radiação emitida passa através do monocromador que isola o comprimento de onda especificado para a análise requerida. O monocromador isola a linha de absorção da luz de background devido às interferências. Elementos do monocromador: **Prisma**.

O espectrofotômetro usa um prisma para dividir a luz. Um prisma de vidro muda a direção das diferentes cores da luz. Deste modo, divide-se uma mistura de cores em um espectro. O comprimento das ondas de luz no espectro mostra quantos elementos estão presentes na fonte; **Redes de difração**. Rede de difração é empregada na obtenção da medida da separação das linhas.



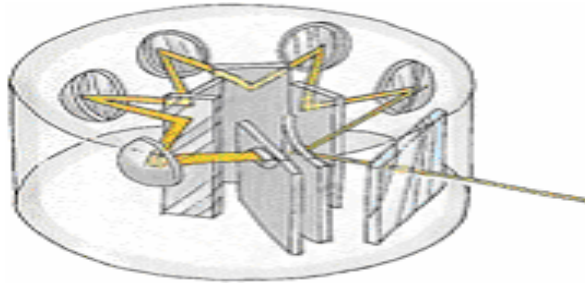
**Figura 7: Monocromador**

### 3.2.3.3 Tubo Fotomultiplicador

Um Tubo Fotomultiplicador (Figura 8) é formado por um tubo de vidro ou de quartzo sobre vácuo, no qual existe um conjunto de placas metálicas interligadas. Quando a radiação incide sobre estas placas metálicas elas induzem uma corrente elétrica, de acordo com o que é descrito pelo efeito fotoelétrico proposto por Einstein. Este efeito baseia-se na incidência de luz sobre uma superfície metálica, no vácuo, onde esta luz provoca a ejeção de elétrons do metal.

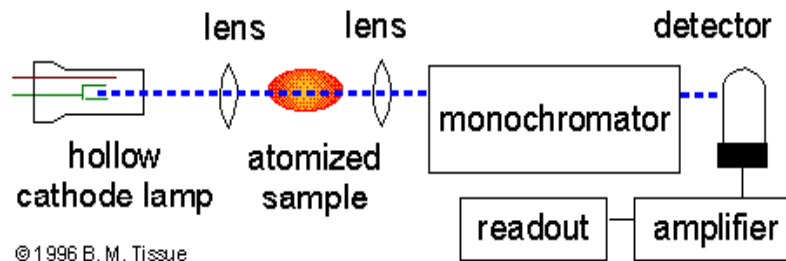
Os elétrons são ligados a um metal por forças atrativas e, para se conseguir removê-los, tem de se utilizar radiação com uma frequência, geralmente medida em Hertz (Hz) que corresponde a ciclos por segundo, suficientemente elevada, logo uma energia também suficientemente elevada.

Em função de estas placas estarem interligadas e de uma diferença de potencial elétrico estar sendo aplicada entre elas, esta fotocorrente é amplificada por um circuito eletrônico adequado de modo que um sinal muito baixo de corrente pode ser detectado e registrado. Um fotodetector mede a força da radiação selecionada, que em seguida é amplificada e enviada a um dispositivo de leitura. O sinal de corrente é transformado, segundo certa escala, em um sinal de absorbância.



**Figura 8: Fotomultiplicador**

A Figura 9 mostra os componentes juntos num mesmo sistema:



**Figura 9: Componentes do Espectrofotômetro**

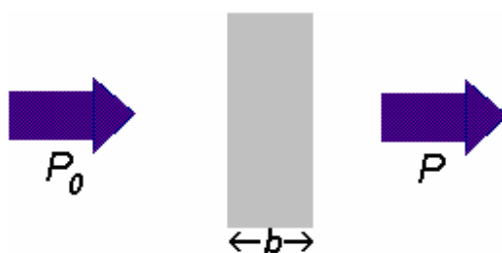
### 3.2.4 Absorção de Luz

Os átomos absorvem luz ultravioleta ou visível e passam para um nível eletrônico de energia mais alto. A interação da radiação com a matéria pode causar re-direcionamento da radiação e/ou transições entre os níveis de energia de átomos ou moléculas. A transição de um nível mais baixo para um mais alto com a transferência de energia de um campo de radiação de um átomo ou molécula é chamada absorção.

Os elétrons são promovidos para um orbital de maior energia por luz uv-vis, já vibrações são excitadas por luz infravermelha e rotações por micro-ondas. Energia é dada como luz, e X eV

correspondem à energia luminosa de um comprimento de onda  $\lambda$  nm. A absorção atômica usa a linha espectral de maior absorbância atômica. Ex.: Na, possui dois estados excitados, possuindo maior energia quando recebe 2.2 eV e 3.6 eV, respectivamente de 589.9 nm e 330.3 nm. No caso do Sódio no estado de baixa energia, apenas a luz nesses comprimentos de onda é absorvida.

Diversas substâncias e misturas absorvem luz ultravioleta ou visível. A Figura 10 mostra um feixe de radiação monocromática de potencia radiante  $P_0$  atravessando uma amostra de solução. Ao atravessar a amostra, parte da intensidade é absorvida e o feixe de radiação que deixa a amostra terá então intensidade  $P$ .



**Figura 10: Intensidade da radiação incidente ( $P_0$ ) e que atravessa a amostra ( $P$ ).**

A quantidade de radiação absorvida pode ser medida de diversas formas:

**Transmitância**,  $T = P / P_0$

Transmitância %,  $\%T = 100 T$



## Absorbância,

$$A = \log_{10} P_0 / P$$

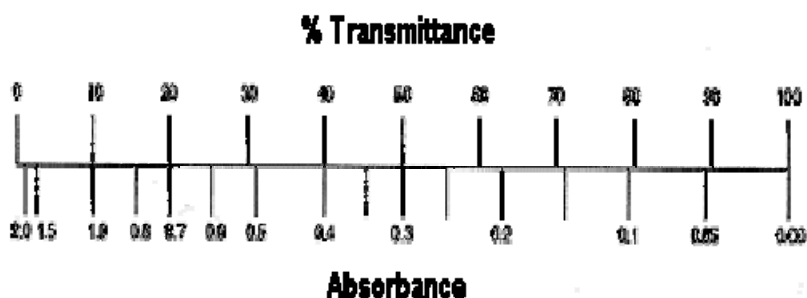
$$A = \log_{10} 1 / T$$

$$A = \log_{10} 100 / \%T$$

$$A = 2 - \log_{10} \%T$$

A última das equações acima,  $A = 2 - \log_{10} \%T$ , é importante, pois permite calcular facilmente a absorbância a partir da transmitância percentual.

A relação entre absorbância e transmitância é ilustrada na Figura 11:



**Figura 11: Relação entre Absorbância e Transmitância**

Então, se a luz passa através de uma solução sem absorção nenhuma, a absorbância é zero, e a transmitância percentual é 100%. No caso em que toda a luz é absorvida, a transmitância percentual é zero e a absorbância é infinita.

## A LEI DE BEER-LAMBERT

$$A = \epsilon bc$$

Onde **A** é a absorbância, sem unidades, pois  $A = \log_{10} P_0 / P$ .

$\epsilon$  é a absorvidade molar em unidades de  $L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$

**b** é o comprimento do caminho da amostra, isto é, o comprimento do caminho que a luz tem que atravessar na cuba ou qualquer recipiente onde esteja a solução. Esta grandeza tem unidades de comprimento, por exemplo: centímetro.

**c** é a concentração do elemento que absorve, na solução, expressado em  $\text{mol L}^{-1}$ .

### **Desvios da lei de Beer:**

- Desvios no coeficiente de absorvidade a altas concentrações devido a interações eletrostáticas entre as moléculas próximas;
- Dispersão de luz devido partículas na amostra;
- Fluorescência: A fluorescência atômica é a emissão óptica promovida por átomos na fase de gás que foram excitados a níveis mais altos de energia por absorção de radiação eletromagnética.

Para átomos excitados por uma fonte de energia de alta temperatura, a emissão da luz é chamada emissão atômica ou ótica. Para átomos excitados com luz, ela é chamada fluorescência atômica. Para moléculas, ela é chamada fluorescência se a transição é entre estados de mesmo spin e fosforescência se a transição é entre estados de spin diferentes. Spin (rotação do elétron)  $m_s = +1/2$  e  $-1/2$ .

### 3.2.5 Reagentes de Elevada Pureza

O National Institute of Standards and Technology (NIST) provém de uma enorme variedade de “standard reference materials (SRMs)” (Figura 12) para validação e calibração de métodos analíticos, disponibilizando informações sobre incerteza, perda de água por transpiração pela parede do frasco, etc. dando maior confiança nas análises, especialmente as de baixas concentrações.



Figura 12: Reagentes de Elevada Pureza

### 3.2.6 Tratamento de Amostras

A complexidade das diversas matrizes existentes exige a realização de algumas operações preliminares à quantificação das espécies químicas de interesse, e, o tratamento de amostras, costuma ser a etapa limitante das determinações. Em geral, os procedimentos de tratamento convencionais são bastante demorados, já que o tempo consumido equivale de 60 a 90 % do tempo total do processo analítico.

Digestão em microondas é utilizada para oxidar matéria orgânica presente nas amostras mediante aplicação de uma determinada potência, tempo e meio ácido. Utiliza pouca quantidade

de amostras, reagentes e baixa contaminação. Por se tratar de um sistema fechado não há perdas por volatilização e adsorção.

As Microondas são definidas como a radiação eletromagnética de faixa do espectro eletromagnético (Figura 13) que compreende comprimentos de onda entre 0,1 à 100 cm. Constituem uma radiação eletromagnética não-ionizante, a energia emitida não produz íons em sua passagem pela matéria. Ex: televisores, computadores, telefones celulares, fornos de microondas e rádios. Possuem dois tipos de efeitos: Térmicos: quando há aquecimento do local e Não-Térmicos: a temperatura local não é afetada.

O processo de quebra das ligações químicas das moléculas é conhecido como ionização. A radiação eletromagnética ionizante provoca reações químicas nos tecidos onde incidem, sendo por isso, considerada muito perigosa. Ex: raios X e Gama, que causam alterações no DNA das células.

Os fornos de microondas (Figura 14) provocam o movimento das espécies em solução pela migração de íons e/ou migração de dipolo, causadas pelo elevado número de vezes em que o campo eletromagnético se alterna. Em um forno de microondas caseiro isto ocorre  $4,9 \times 10^9$  (bilhão) vezes por segundo. Devido a esse mecanismo de stress induzido, ocorre aquecimento, sendo que o mesmo não é produzido por fonte externa, mais sim, pela interação entre as microondas e as moléculas da amostra.

A versatilidade desta técnica tem mostrado que o seu uso em laboratório de análises será imprescindível. O método de decomposição de amostras através de digestão em forno de microondas constitui uma alternativa eficaz para o tratamento de

amostras e tal fato somado à eficiência das técnicas analíticas modernas é de grande valia para a implementação de métodos exatos e precisos.

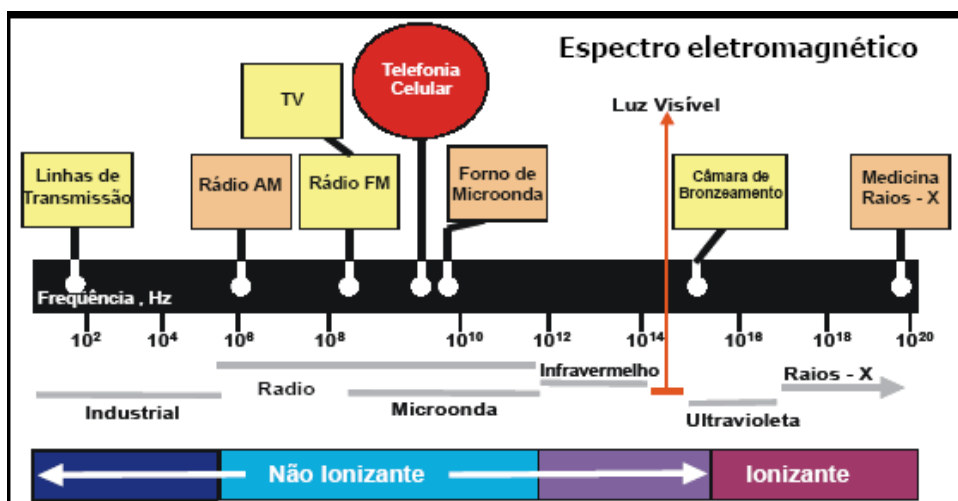


Figura 13: Espectro Eletromagnético



Figura 14: Digestor de Microondas

### 3.2.7 Métodos de Atomização da Amostra

#### 3.2.7.1 Método de Chama

Ar-acetileno, atingindo até 2300°C, é a mistura mais popular e cerca de 30 elementos podem ser analisados por ela. Já Al, V, Ti, combinam-se fortemente com oxigênio da chama ar-acetileno diminuindo a quantidade de átomos livres tornando a medida difícil.

Na chama Óxido nitroso-acetileno, de aproximadamente 3000°C, há dificuldade de combinação dos elementos com oxigênio devido à alta temperatura.  $N_2O$  é essencial na análise de elementos como Alumínio, Titânio e Lantanídeos, pois formam óxidos refratários na chama ar-acetileno.

A Figura 15 mostra as chamas compostas por Ar/Acetileno e Óxido Nitroso/Acetileno, e suas respectivas temperaturas:

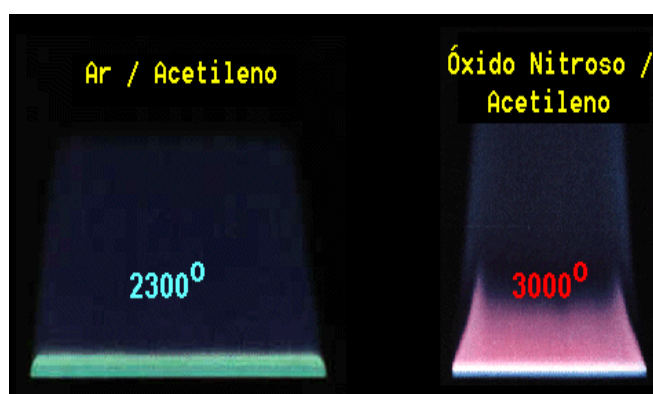


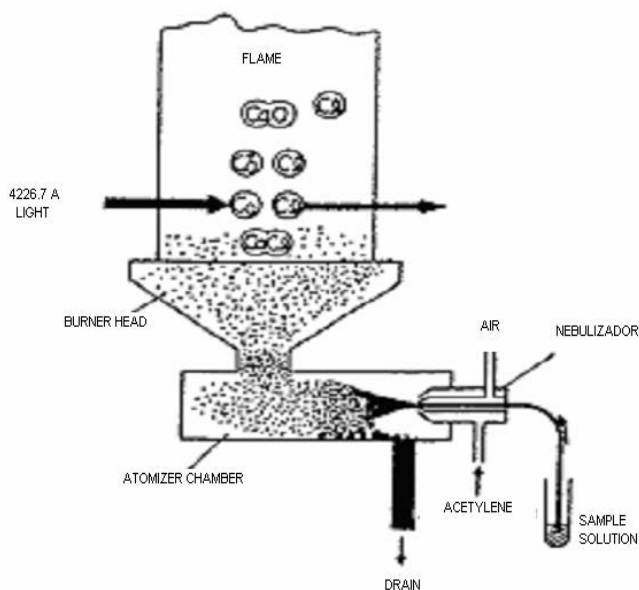
Figura 15: Tipos de Chamas e temperaturas

A chama com hidrogênio absorve pouca luz da lâmpada de cátodo oco devendo ser usada apenas em regiões de curto comprimento de onda (As, Se, Zn, Pb, Cd, Sn, etc.).

Quando a amostra entra na chama, a mistura evapora instantaneamente e partículas finas do composto são produzidas. Quando estas partículas avançam mais além na chama o composto é dissolvido pelo calor e átomos são produzidos. Na parte superior da chama alguns átomos são combinados com oxigênio tornando-se óxidos e outros são ionizados.

Não se usa a chama composta pela mistura Oxigênio-acetileno, pois a chama se propaga tão rapidamente que é difícil evitar seu retrocesso, provocando a explosão dos gases pré-misturados no corpo do maçarico. Se o fluxo de gás não excede a velocidade de queima, a chama se propaga voltando ao queimador causando um flashback. Em fluxos mais altos, a chama aumenta e eventualmente atinge um ponto onde ela explode fora do queimador.

A Figura 16 se refere a uma amostra de Cálcio absorvendo radiação de 4226,7Å através do método de chama.



**Figura 16: Método de Chama**

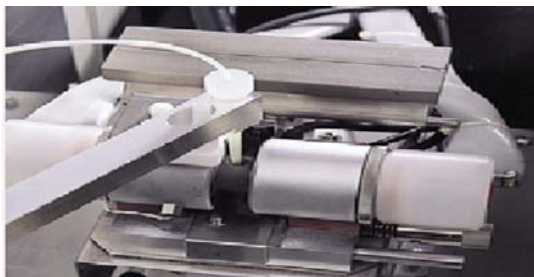
### 3.2.7.2 Método do Forno de Grafite

Uma corrente elétrica é aplicada ao tubo de grafite. A bobina é alimentada por um gerador de alta frequência de um aquecedor por indução. A amostra é aspirada pela corrente do gás de arraste e é atomizada na descarga, onde se pode analisar pela luz transmitida proveniente de uma lâmpada de cátodo oco. Se o gás for inerte, como o argônio, não são formados óxidos nem outros compostos refratários. Permite a análise de quantidade muito pequena de amostras e amostras sólidas diretamente.

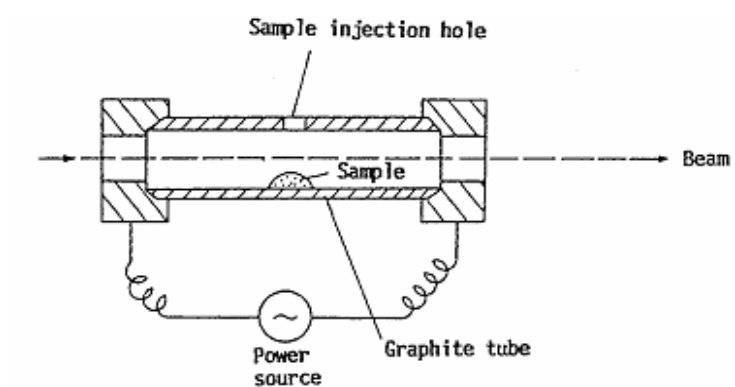
Diluição automática e modificação de matriz com mistura automática no modo do forno: Uma curva de calibração multiponto pode ser automaticamente gerada a partir de um único padrão pela diluição em série.



A Figura 17 mostra um forno de grafite e a Figura 18 a amostra dentro do tubo de grafite:



**Figura 17: Forno de grafite**



**Figura 18: Amostra dentro do Forno de grafite**

## **TUBOS DE GRAFITE**

A escolha do tubo de grafite depende do elemento alvo e das características da amostra.

**Alta densidade** (Figura 19): Elementos que não são facilmente carbonizados. O tempo de vida útil é encurtado pela alta concentração de ácidos; Efetivo para Cd, Pb, Na, K, Zn, Mg, etc.



**Figura 19: Alta densidade**

**Plataforma** (Figura 20): Suprime interferências químicas de componentes coexistentes na matriz. Ideal para amostras de meio ambiente como água do mar, resíduos indústrias e amostras biológicas;



**Figura 20: Plataforma**

**Piro revestida** (Figura 21): para elementos que são facilmente carbonizados. Efetivo para Ni, Ca, Ti, Si, V, Mo, etc.



**Figura 21: Piro revestida**

### **Estágios de aquecimento**

Secagem (Drying Stage): evapora água contida na amostra;

Calcinação [Ashing Stage (cinzas)]: evapora matéria orgânica e matéria coexistente

Atomização (Atomizing Stage): Promove a atomização da amostra. Antes da atomização da amostra, é possível aumentar sua concentração ao introduzi-la repetidamente com ciclos de secar/calcinar antes de finalmente atomizar a amostra concentrada, podendo fazer análises de nível ultra traço. Até 20 ciclos de concentração da amostra é possível. (Ex: 50ppt = 0,05ppb X 20 → 1ppb).

Se a amostra tem uma concentração que excede a margem da curva de calibração, o software calcula automaticamente o fator de diluição apropriado e volta a fazer a análise de maneira que o valor de absorbância estará na metade desta curva.

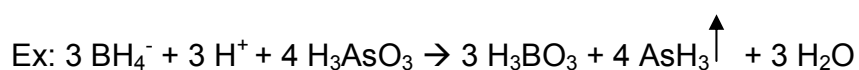
Uma vantagem do Método do Forno de Grafite sobre o Método da Chama é relativo ao estado físico da amostra,

sendo naquele primeiro, possível a análise além de soluções, também pastas e sólidos. Além disso, ele é um atomizador muito mais eficiente e necessita de quantidades muito pequenas de amostras, conseqüentemente, reduzindo as emissões de elementos metálicos oxidados.

### 3.2.7.3 Geração de Hidretos

As, Se, Sb, Te, Bi e Hg produzem o hidreto metálico por este método.

Neste módulo, promove-se a reação da amostra com Borohidreto de Sódio NaBH<sub>4</sub> (0.5%) e acidificação com HCl (5M) para reduzir o objeto metálico e combina-lo com hidrogênio para produzir o hidreto metálico gasoso. O gás é enviado para a unidade de atomização a alta temperatura para medida. Argônio é usado como gás de arraste, melhorando os limites de detecção em até 100 vezes. Necessidade de determinações em níveis baixos de concentração devido alta toxicidade destes elementos.

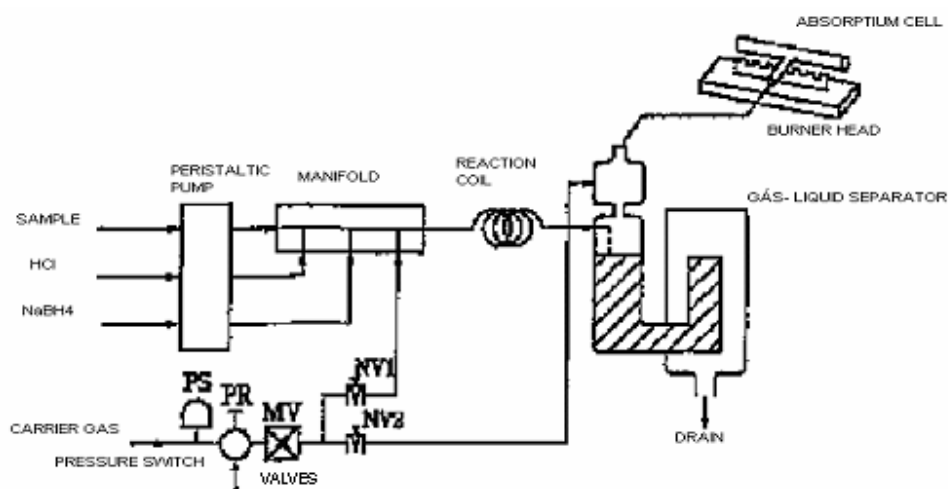


Uma bomba peristáltica é usada para enviar a amostra + Borohidreto de sódio NaBH<sub>4</sub> (0.5%) + HCl (5M) para o espiral de reação no qual o hidreto metálico é gerado seguindo para o separador gás-líquido. A fase gasosa é enviada para a célula de absorção que é aquecida por uma chama ar-acetileno e o elemento metálico é atomizado.

A Figura 22 mostra um sistema de geração de hidretos e a Figura 23 o princípio de funcionamento.



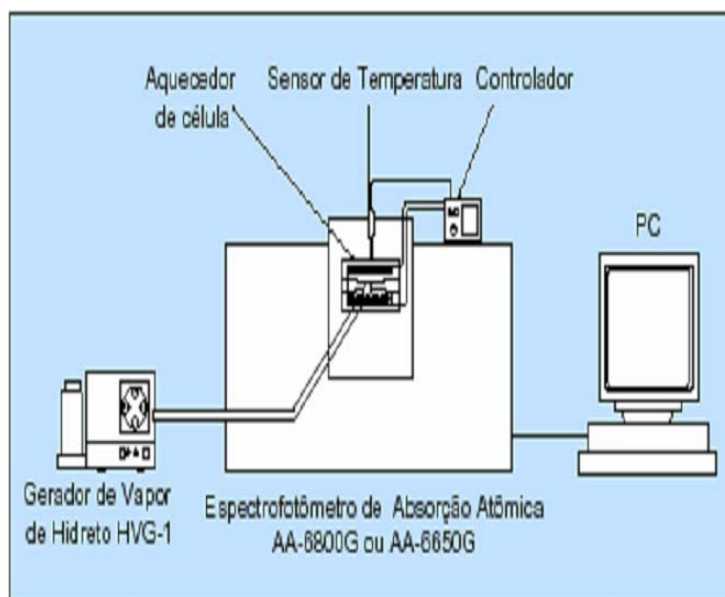
**Figura 23: Sistema de Geração de Hidretos**



**Figura 23: Princípio de funcionamento**

Pode-se ainda utilizar um Aquecedor de Célula Eletrônico – Forno de Mufla Atômico (Figura 24) que promove maior sensibilidade que o aquecimento de chama; o método de geração de vapor de hidretos pode ser usado para análise em instrumentos de análise por forno.

O controlador de temperatura fornece um ótimo controle de temperatura da célula de vidro de quartzo. Excelente reprodutibilidade de temperatura, prevenindo superaquecimento da célula e prolongando a sua vida útil.

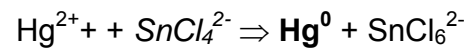


**Figura 24: Forno de Mufla Atômico**

#### **3.2.7.4 Unidade de Vaporização de Mercúrio**

Mercúrio em solução é um Íon positivo  $Hg^{2+}$  que quando é reduzido a um íon neutro  $Hg^0$  na temperatura ambiente ele vaporiza a um átomo de mercúrio livre. Cloreto de estanho  $SnCl_4$  é usado como agente redutor e o ar é usado como gás de arraste. O Mercúrio gasoso formado vai para uma célula de quartzo onde circula em fluxo fechado até a concentração no sistema estabilizar, momento no qual se realiza a leitura. Este processo de produção do átomo de Mercúrio não necessita de fonte de calor, sendo processado completamente a frio (temperatura ambiente).

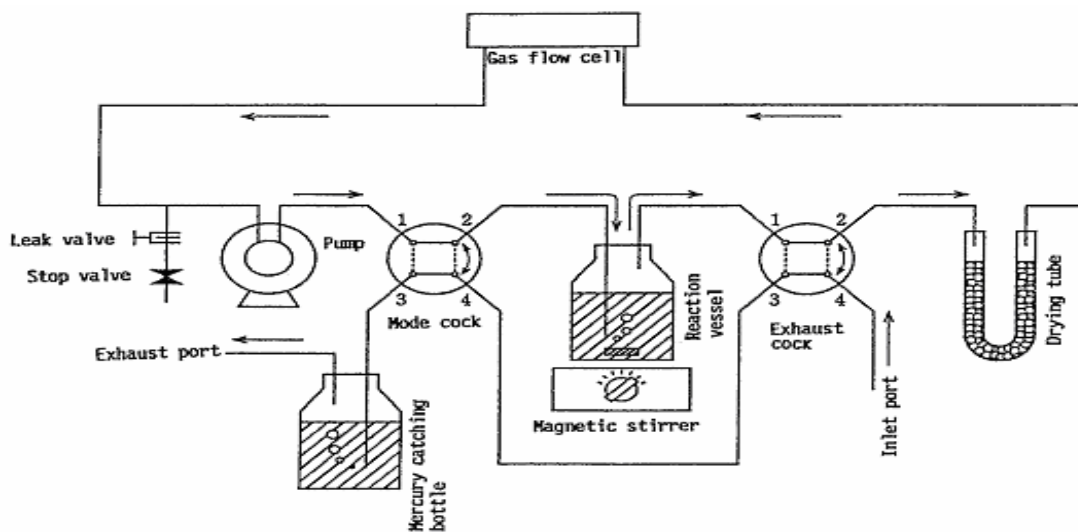
A reação que ocorre é a seguinte:



A Figura 25 mostra uma unidade de Vaporização de Mercúrio e a Figura 26 o princípio de funcionamento.



**Figura 25: Unidade de Vaporização de Mercúrio**



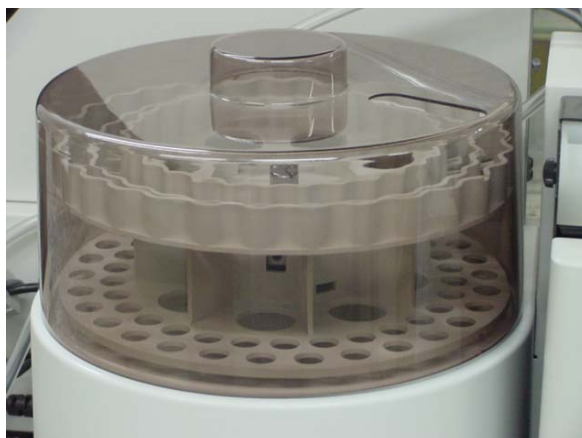
**Figura 26: Princípio de funcionamento**

O Mercúrio é levemente volátil à temperatura ambiente, o que aumenta a sua toxicidade ocupacional, pela possibilidade da inalação contínua dos vapores do metal. Por isso, depois de realizada a análise, o gás  $\text{Hg}^0$  formado é borbulhado numa solução oxidante de Permanganato de Potássio para levar o Mercúrio ao estado líquido novamente na forma  $\text{Hg}^{2+}$ , facilitando o posterior tratamento.



### 3.2.8 AMOSTRADOR AUTOMÁTICO

O Amostrador automático (Figura 27) utilizado para análises no modo chama, forno de grafite e geração de hidretos possui 60 posições para amostras, 8 posições para reagentes, fator de diluição de 300 vezes e contaminação menor que  $10^{-5}$ .



**Figura 27: Amostrador automático**

## **4. ATIVIDADES REALIZADAS**

A quantificação dos elementos químicos metálicos nas matérias primas e produtos da indústria petroquímica é essencial para avaliar diversos parâmetros de qualidade e segurança, o que, por sua vez, demanda o desenvolvimento de metodologias analíticas avançadas para determinação de elementos a nível traço em amostras de petróleo e derivados.

Neste trabalho foi realizada a análise de níquel em cinco amostras de Óleo Diesel, visto a necessidade do monitoramento desse elemento em combustíveis, pois é um contaminante que reduz a eficiência de motores e também é fonte de emissão de gases contendo compostos desse metal, os quais são prejudiciais à população por possuírem efeitos mutagênicos e carcinogênicos.

### **4.1 Montagem do Espectrofotômetro de Absorção Atômica.**

O procedimento de montagem do Espectrofotômetro de Absorção Atômica, modelo Shimadzu AA-6800, com os respectivos acessórios, forno de grafite modelo GFA-EX7 e amostrador automático modelo ASK-6100, foram seguidos de acordo com os procedimentos dispostos nos respectivos manuais.

### **4.2 Pesquisa de Metodologias de Tratamento de Amostras**

Foram realizadas pesquisas de metodologias, especialmente as relativas à matriz petróleo e seus derivados e pesquisa para otimização de parâmetros operacionais, mediante consulta de manuais dos equipamentos, artigos técnicos, livros, resoluções e portarias, as quais são descritas nas referências, contato com professores de universidades, pesquisadores, técnicos especializados, orientação por parte da equipe que compõe o laboratório de meio ambiente, participação em cursos e pesquisas na internet.

### **4.3 Procedimento Experimental**

O objetivo deste procedimento foi determinar a concentração de Níquel numa amostra de óleo diesel, seguindo-se normas estabelecidas pela Environmental Protection Agency – EPA, estabelecendo os parâmetros de controle relativos ao recipiente de coleta e tipo de tratamento da amostra, além das instruções de trabalho e procedimentos operacionais que descrevem os parâmetros de programação do software e controle do processo.

#### **4.3.1 Recipientes de armazenamento**

Os recipientes utilizados para coleta das amostras podem ser: vidro de borossilicato, polietileno, polipropileno ou teflon. Foi utilizado nesse experimento o de vidro de borossilicato. A lavagem do recipiente de coleta seguiu a seguinte sequência: Detergente, água de torneira, solução 1:1 ácido nítrico, água de torneira, solução 1:1 ácido clorídrico, água de torneira e água grau reagente. Todas os recipientes das amostras foram acidificados antes da coleta com  $\text{HNO}_3$  (5mL/L);

#### **4.3.2 Tratamento de amostras**

Para o tratamento das amostras utilizou-se a Metodologia da Environmental Protection Agency – EPA – “Method 3031 – acid digestion of oils for metals analysis by atomic absorption or ICP Spectrometry”.

Por se tratarem de reagentes com caráter perigoso e insalubre, toda a manipulação foi realizada com os Equipamentos de Proteção Individual - EPI's: Mascara de face inteira, filtros específicos para vapores orgânicos, jaleco, luvas e sapato de segurança. Utilizou-se

também a capela de exaustão de vapores como Equipamento de Proteção Coletiva – EPC.

Nesse procedimento, foram utilizadas cinco amostras de óleo diesel. As amostras de óleo diesel foram homogeneizadas, e então se pesou uma quantidade de 0,5g de cada e colocou-se nos respectivos béqueres. Foi adicionado 0,5g de permanganato de potássio. Misturou-se e em seguida promoveu-se aquecimento a 150° até homogeneizar. Adicionou-se 1mL de ácido sulfúrico concentrado. Foi verificado que a reação era exotérmica. Quando o vapor cinza, indicativo da presença de SO<sub>3</sub> deixou de ser liberado, esperou-se as amostras esfriarem. Foram adicionados 2mL de HNO<sub>3</sub> e agitou-se. Vapor de cor marrom avermelhado indicando a presença de NO<sub>2</sub> foi verificado. Esperou-se as amostras esfriarem. Foi adicionado 10mL de HCl concentrado e agitou-se.

As amostras foram filtradas com papel Whatman 41 e os filtrados foram coletados em béqueres. Foram adicionados 5mL de HCl quente no fitro para remoção de possíveis analitos que tenham ficado adsorvidos. Os filtrados foram aquecidos para remoção do HCl em excesso, com vistas a redução do efeito matriz. Esperou-se esfriar e transferiu-se para balões volumétricos de 100mL.

O procedimento acima também foi utilizado para cinco padrões e para um branco. Os padrões foram preparados partindo-se de uma solução padrão de 1.000ppb rastreada pelo NIST – National Institute of Standards and Technologies e foram feitas diluições para obtenção de soluções com as concentrações de 1ppb; 25ppb; 50ppb; 75ppb e 100ppb através do seguinte cálculo:

**C1 x V1 = C2 x V2, onde:**

**C:** concentração em ppb

**V:** Volume em mL

$$C1 \times V1 = C2 \times V2$$

$$1000\text{ppb} \times V1 = 1,0\text{ppb} \times 25\text{mL}$$

$$V1 = 0,025 \text{ mL}$$

$$C1 \times V1 = C2 \times V2$$

$$1000\text{ppb} \times V1 = 25\text{ppb} \times 25\text{mL}$$

$$V1 = 0,625 \text{ mL}$$

$$C1 \times V1 = C2 \times V2$$

$$1000\text{ppb} \times V1 = 50\text{ppb} \times 25\text{mL}$$

$$V1 = 1,25 \text{ mL}$$

$$C1 \times V1 = C2 \times V2$$

$$1000\text{ppb} \times V1 = 75\text{ppb} \times 25\text{mL}$$

$$V1 = 1,875 \text{ mL}$$

$$C1 \times V1 = C2 \times V2$$

$$1000 \text{ ppb} \times V1 = 100\text{ppb} \times 25\text{mL}$$

$$V1 = 2,5 \text{ mL}$$

Após devidamente tratadas as amostras, os padrões e o branco, seguiu-se a Instrução de Trabalho e o Procedimento Operacional para preparar o espectrofotômetro e iniciar a análise.

### **4.3.3 Instrução de Trabalho**

As instruções de trabalho consistem do detalhamento de como devem ser manipulados os equipamentos, indicando chaves de acionamento de funções, ajustes das pressões na central de gases e manômetros internos no laboratório e acionamento de exaustores de emissões geradas durante a análise. Para o procedimento em questão, foi especificada a seguinte condição:

Pressão do gás Argônio, utilizado como gás de arraste: 350kPA;

### **4.3.4 Procedimento Operacional**

O objetivo da implantação dos procedimentos operacionais é prescrever o método para obtenção da curva de calibração e a análise de metais. A seqüência de programação do Software foi feita especificando os seguintes parâmetros:

#### **Parâmetros óticos**

Lâmpada de cátodo oco de Ni;

Comprimento de onda: 232,0nm;

Corrente da lâmpada: 12mA;

Comprimento da fenda: 0,2nm;

Modo de correção de fundo: Lâmpada de Deutério;

Posição da lâmpada na torre: nº 1

**Programa de temperatura:**

<b>Estágio</b>	<b>Temperatura (°C)</b>	<b>Tempo (s)</b>
<b>1</b>	<b>120</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>250</b>	<b>10</b>
<b>3</b>	<b>800</b>	<b>10</b>
<b>4</b>	<b>800</b>	<b>3</b>
<b>5</b>	<b>2.500</b>	<b>3</b>

**Tabela 1: Programa de Temperatura**

**Tubo de grafite utilizado:**

O tubo de grafite adequado para este tipo de matriz e para o elemento a ser analisado em questão é o Pirolítico (Figura 28).



**Figura 28: Tubo de grafite Pirolítico.**

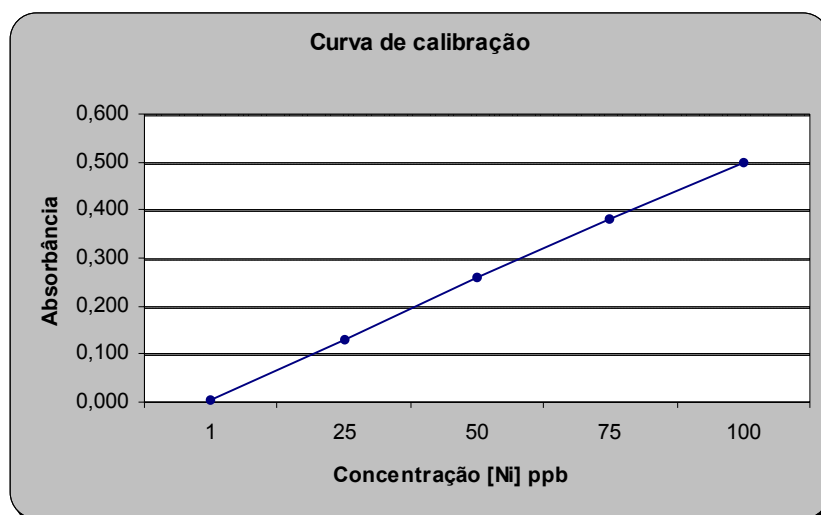
**Outros parâmetros especificados:**

Utilização do amostrador automático;

Volume de injeção de amostra: 20uL;

Como medida de segurança, o software realiza testes de vazamentos de gases e verificação de pressão de gases combustível e comburente. Os padrões que constituirão a curva de calibração e seqüência a ser colocada no amostrador automático também são especificados.

Após a injeção dos padrões, obteve-se a curva de calibração (Gráfico 1):



**Gráfico 1: Curva de calibração**

O limite de detecção calculado foi 0,1 ppb. O resultado da análise é fornecido diretamente pelo software, o qual após a construção da curva de calibração que relaciona de forma linear o sinal de absorbância e a concentração dos padrões, relaciona em seguida os valores de absorbância das amostras com a reta linear, determinando-se as concentrações das respectivas amostras, as quais são mostradas na Tabela 2:

<b>Amostra</b>	<b>[Ni] ppb</b>
<b>Diesel 1</b>	<b>80,6</b>
<b>Diesel 2</b>	<b>83,4</b>
<b>Diesel 3</b>	<b>87,2</b>
<b>Diesel 4</b>	<b>81,7</b>
<b>Diesel 5</b>	<b>86,3</b>

**Tabela 2: Resultado da análise**



## 5. CONCLUSÃO

Os prejuízos econômicos, quando não são controlados alguns parâmetros químicos na qualidade dos derivados de petróleo, aparecem em diversas além de ser perigoso quando se leva em consideração o transporte aéreo ou terrestre de passageiros. Assim, um exato monitoramento da concentração e, mais especificamente, da variação da concentração de metais pesados em função do tempo, no óleo usado na lubrificação desses mecanismos ou nos combustíveis aplicados em motores, pode indicar as condições dos equipamentos e de seus componentes, possibilitando a maximização da sua vida útil através da implementação de programas de manutenção preventiva que podem proporcionar considerável redução de custos, além de contribuir para a redução da emissão de metais pesados para atmosfera durante a queima desses combustíveis e tratamento de efluentes provenientes dessas fontes, controlando a qualidade dos derivados de petróleo produzidos.

A caracterização e posterior tratamento das águas produzidas e dos fluidos de perfuração também são de suma importância, caso contrário, podem se tornar potenciais fontes poluidoras devido ao grande volume produzido junto ao petróleo. Ante o exposto, a existência de Técnicas Espectrofotométricas, possuidoras de metodologias desenvolvidas especificamente para a determinação de traços de Metais Pesados em Petróleo e Derivados, são grandes aliadas nesse contínuo aperfeiçoamento de novas tecnologias e novos produtos, com vistas no desenvolvimento sustentável e promovendo o fornecimento de novos combustíveis e produtos derivados para diversas aplicações sem afetar o Meio Ambiente.

## 6. REFERÊNCIAS

01. APHA, AWWA and WEF (1998). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20th edition. Public Health.
02. APHA, AWWA and WEF (2005). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 21th. Centennial Edition.
03. ATKINS, P. and JONES, L. (2001). *Princípios de Química: questionando a vida moderna e o meio ambiente*. Bookman. Porto Alegre.
04. Atomic Absorption Spectrophotometry Cookbook. Shimadzu Corporation, Analytical Instruments Division, Kyoto – Japan
05. Brandão, G.P. et al., “*Determination of mercury in gasoline by cold vapor atomic absorption spectrometry with direct reduction in microemulsion media*”, *Spectrochimica Acta*, Part B, 60 (2005) 630 625– 631.
06. Coelho, L. M. e Coelho, N. M. M. "Digestão em Microondas: Uma Nova Proposta para o Tratamento de Amostras". Instituto de Ciências Biológicas - Universidade Federal de Uberlândia.
07. Costa L. S. (2005), “*Determinação de Mercúrio Total em Petróleo*”, XIII Jornada de Iniciação Científica – CETEM – UNIGRANRIO.
08. “*Determinação de Vanádio em Óleo Diesel por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite (GFAAS)*”, *Revista Analytica*, Outubro/Novembro 2003, Nº. 07.
09. DO, D. D. (1998). *Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics*. Vol. 2, Imperial College Press. London.

10. EPA – Method 3031 – Acid Digestion of Oils for Metals Analysis by Atomic Absorption or ICP Spectrometry.
11. EPA – Method 3040A – Dissolution Procedure for Oils, Greases or Waxes.
12. EPA – Method 3051 – Microwave assisted Acid Digestion of Sediments, Sludges, Soils and Oils.
13. Ewing, G. W. (1972). *Métodos Instrumentais de Análise Química*. Volume I. Editora Edgard Blucher LTDA.
14. Hitchon, B. et al. (2001). “*Recovery of trace metal in formation water using acid gases from natural gas*”. *Applied Geochemistry*, 16: 1481-1497.
15. Kowalewska, Z. et al., “*Cu determination in crude oil distillation products by atomic absorption and inductively coupled plasma mass spectrometry after analyte transfer to aqueous solution*”, *Spectrochimica Acta*, Part B 60 352 (2005) 351–359.
16. Nham, T. T. and Bombelka R. M. (1991). “*Determination of metals in lubricating oil by ICP-AES*”, Varian.
17. Nowka, R. et al. (1999). “*Direct analysis of solid samples by GFAAS – determination of trace heavy metals in barites*”, *Fresenius J Anal Chem*, 364: 533–540.
18. Oliveira, E. P. et al. (2005). “*Direct determination of lead in produced waters from petroleum exploration by electrothermal atomic absorption spectrometry X-ray fluorescence using Ir–W permanent modifier combined with hydrofluoric acid*”. *Analytica Chimica Acta*. 545: 85–91.
19. Portaria N° 518, de 25 de Março de 2004. Ministério de Estado da Saúde.

20. Portela, P. O. (2005). *Apresentação de trabalhos acadêmicos de acordo com as normas de documentação da ABNT: informações básicas*; Uberaba/MG.
21. Resolução Nº 357, de 17 de Março de 2005. CONAMA - Conselho Nacional de Meio Ambiente.
22. Reyes M. N. M and Reinaldo C. C. (2005). "*Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb in diesel and gasoline samples stabilized as microemulsion using conventional and permanent modifiers*", *Spectrochimica Acta*, Part B 60: 615–624.
23. SHIMADZU – Instruction Manual - AA-6800 series, Shimadzu Corporation, Analytical Instruments Division, Kyoto – Japan.
24. SHIMADZU – Instruction Manual ASC-6100 - AUTO SAMPLER, Shimadzu Corporation, Analytical Instruments Division, Kyoto – Japan.
25. SHIMADZU – Instruction Manual GFA-EX7 - GRAPHITE FURNACE ATOMIZER, Shimadzu Corporation, Analytical Instruments Division, Kyoto – Japan.
26. SHIMADZU – Instruction Manual HVG - HYDRIDE VAPOR GENERATOR, Shimadzu Corporation, Analytical Instruments Division, Kyoto – Japan.
27. SHIMADZU – Instruction Manual MVU - MERCURY VAPORIZER UNIT, Shimadzu Corporation, Analytical Instruments Division, Kyoto – Japan.
28. Shriver, D. F. and Atkins, P. W. (2003). *Química Inorgânica*, 3º edição, Bookman. Porto Alegre.

29. Silva, C. R. R. (2000), “*Água Produzida na Extração de Petróleo*”, Curso de Especialização em Gerenciamento e Tecnologias Ambientais nas Indústrias. Departamento de Hidráulica e Saneamento – Escola Politécnica.
30. Skoog, D. A., Holler, F. J. and Nieman, T. A. (1998). *Principles of Instrumental Analysis*. Fifth edition, Harcourt Brace & Company.
31. Souza, R. M. (2003), “Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP OES após emulsificação da amostra”. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio.
32. Souza, R.M. et al. (2006). “*Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions*”, *Microchemical Journal*, 82: 137–141.
33. Trocine, R. P. and Jonh H. T., (1983) ”Particulate Metal Tracers of Petroleum Drilling Mud Dispersion in the Marine Environment”. Department of Oceanography and Ocean Engineering – Florida Institute of Technology – Melburn – Florida. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 17, No. 9.
34. Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Centro de Tecnologia - Departamento de Engenharia Química. “*Normas Internas para Realização do Estágio no Curso de Engenharia Química*”. Setembro de 2000.
35. VOGEL, A. I. (1981). *Química Analítica Qualitativa*. 5º ed. Mestre Jou. São Paulo.
36. Wilhelm, S. M. et al., “*Identification and Properties of Mercury Species in Crude Oil*”, *Energy & Fuels*, Vol. 20, No. 1, 2006.