



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**Fracionamento de metais em amostras de borra de petróleo  
utilizando procedimento BCR para extração sequencial e  
determinação por espectrometria de massa com plasma  
indutivamente acoplado**

**PEDRO PAULO DO NASCIMENTO**

**EDUARDO SIDINEI CHAVES  
SINDY RAQUEL KRZYZANIAK**

Florianópolis  
Março/2022

Pedro Paulo do Nascimento

**Fracionamento de metais em amostras de borra de petróleo utilizando  
procedimento BCR para extração sequencial e determinação por  
espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**

Projeto de Estágio Supervisionado II (QMC 5512)  
apresentado ao Departamento de Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis  
Março/2022

# Sumário

<b>RESUMO</b> .....	<b>6</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>7</b>
<b>2 Revisão da Literatura</b> .....	<b>8</b>
2.1 Petróleo .....	8
2.2 Borra de petróleo.....	11
2.3 Determinação de metais e fracionamento .....	13
2.5 Técnicas para determinação de metais.....	15
2.5.1 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado .....	16
<b>3 OBJETIVOS</b> .....	<b>19</b>
3.1 Objetivo Geral .....	19
3.2 Objetivos específicos .....	19
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>20</b>
4.1 Amostra .....	20
4.2 Equipamentos, reagentes e soluções .....	20
<b>4.3 Procedimento experimental</b> .....	<b>21</b>
4.3.1 <i>Digestão ácida em bloco digestor</i> .....	21
4.3.2 <i>Extração sequencial</i> .....	21
4.3.3 <i>Determinação de metais</i> .....	23
4.3.3.1 <i>Parâmetros da ICP-MS</i> .....	23
4.3.3.2 <i>Influência dos meios de extração na quantificação dos analitos</i> .....	24
4.3.3.3 <i>Cálculo do parâmetro de Risk Assessment Code (RAC)</i> .....	24
4.4 Segurança no laboratório e destinação dos resíduos .....	25
<b>5. Resultados e Discussão</b> .....	<b>25</b>
5.1 Parâmetros instrumentais para determinação pela ICP-MS.....	25
5.2 Influência dos meios de extração .....	26
5.3 Figuras de mérito .....	28
5.4 Determinação dos metais.....	29
<b>6. LIMITAÇÕES IMPOSTAS PELA PANDEMIA COVID-19</b> .....	<b>33</b>
<b>7. CONCLUSÃO</b> .....	<b>33</b>
<b>7. REFERÊNCIAS</b> .....	<b>34</b>

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Representação esquemática de um ICP-MS com analisador de massa quadrupolar (adaptado de Scott C Wilschefski et al.<sup>15</sup>) ..... 17
- Figura 2.** Fluxograma do procedimento de extração segundo procedimento BCR. .23
- Figura 3.** Influência dos meios de extração para determinação de metais pela ICP-MS. Meio aquoso, F1 (meio acético), F2 (fração redutora) e F3 (fração oxidante). ..27
- Figura 4. A:** Porcentagem das frações para metais em borra oleosa (F1 – fração aquosa, F2 – fração redutora, F3 – fração oxidante e F4 – fração residual. **B:** Seção de 0 a 12% do gráfico A. ....31
- Figura 5.** Valores de RAC para os metais das amostras de borra de petróleo.....32

## Lista de Tabelas

<b>Tabela 1.</b> Produtos obtidos na destilação do petróleo (adaptado de Almeida <sup>2</sup> ).....	10
<b>Tabela 2.</b> Fracionamento do mercúrio (adaptado de Bloom et al. <sup>18</sup> ).....	14
<b>Tabela 3.</b> Fracionamento BCR (adaptado de Kumkrong et al. <sup>21</sup> ).....	15
<b>Tabela 4.</b> Revisão da literatura da utilização da ICP-MS na detecção de metais .....	18
<b>Tabela 5.</b> Parâmetros de análise da ICP-MS.....	24
<b>Tabela 6.</b> Parâmetros recomendados pelo fabricante do ICP-MS e obtidos para avaliação da performance instrumental.....	26
<b>Tabela 7.</b> Figuras de mérito obtidos para os analitos <sup>137</sup> Ba, <sup>59</sup> Co, <sup>63</sup> Cu, <sup>55</sup> Mn, <sup>60</sup> Ni, <sup>208</sup> Pb e <sup>64</sup> Zn em diferentes frações de borra de petróleo.....	28
<b>Tabela 8.</b> Concentração dos metais em cada fração extraída da borra de petróleo e porcentagem de recuperação.....	30

## RESUMO

Neste trabalho foi aplicado o procedimento de extração BCR para o fracionamento dos metais Ba, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn em uma amostra de borra de petróleo para posterior quantificação por ICP-MS. A extração foi realizada de modo sequencial em quatro etapas com diferentes meios de extração: a primeira utiliza solução aquosa levemente acidificada com ácido acético (F1); a segunda etapa da extração é realizada com solução com cloreto de hidroxilamônio (F2, fase redutível); a terceira etapa de extração utiliza de  $H_2O_2$ , com posterior adição de  $NH_4CH_3COO$  (F3 - fase oxidável); por fim, a F4 (resíduo) é decomposta por digestão ácida. As extrações pelo procedimento BCR foram realizadas com uma massa de 1,0 g e para comparação a determinação da concentração total dos analitos na borra foi realizada por digestão ácida. Todas as frações foram devidamente diluídas e determinadas pela técnica de ICP-MS, a curva de calibração foi construída com padrões aquosos ( $1-150 \mu g L^{-1}$ ) e Rh ( $5 \mu g L^{-1}$ ) como padrão interno. Os valores de LOQ obtidos variaram de 0,05 a  $0,07 \mu g g^{-1}$  e os valores de RSD obtidos estão entre 0,11 e 19,46%. A influência dos meios de extração e a sua influência na quantificação dos metais foi avaliada, os resultados indicaram que o meio de extração não afetou a quantificação dos analitos por ICP-MS. As concentrações obtidas entre as frações variaram de 0,07 a  $5,57 \mu g g^{-1}$  na F1, 0,12 a  $0,84 \mu g g^{-1}$  na F2; 0,20 a  $18,76 \mu g g^{-1}$  na F3 e 2,74 a  $269 \mu g g^{-1}$  na F4. As concentrações obtidas pela digestão completa da amostra variaram de 2,65 a  $256 \mu g g^{-1}$ . Os índices de recuperação entre a soma das frações e a concentração total dos analitos na amostra foi de 92 a 122%. Os valores de concentração dos metais na F1 e na concentração total dos analitos na amostra foram utilizados para o cálculo do parâmetro RAC, que indica o risco biológico. Os valores obtidos foram baixos, todos menores do que 10, indicando baixo risco biológico dos metais analisados na amostra de borra de petróleo.

*Palavras-chave: borra de petróleo, extração sequencial BCR, ICP-MS*

## 1 INTRODUÇÃO

O avanço da industrialização, que resulta em uma maior produção material gera cada vez mais um aumento da demanda na produção energética. Apesar do desenvolvimento de fontes de energias renováveis, grande parte dos combustíveis utilizados pela humanidade têm como origem o petróleo. Sendo uma das *commodities* mais comercializadas no mundo, o petróleo pode ter impactos econômicos e ambientais significativos. Constituído de uma mistura complexa de hidrocarbonetos, o petróleo pode ter em sua composição uma variedade de elementos potencialmente tóxicos. Os resíduos da cadeia de produção petrolífera podem ser classificados entre resíduos não oleosos e os resíduos oleosos, cada qual deve ter seu tratamento e descarte adequado.

A borra de petróleo é um resíduo oleoso que tem atraído particular interesse devido às suas características e composição. Sendo um resíduo encontrado geralmente em fundos de tanques de armazenamento, a borra é constituída de uma emulsão de óleo em água formada através da decantação das frações mais densas do petróleo. Deste modo, possui uma alta carga de resíduo mineral particulado, incluindo elementos potencialmente tóxicos como chumbo (Pb), cádmio (Cd), arsênio (As) e mercúrio (Hg). Resíduos contaminados com metais tóxicos são conhecidos por seus efeitos ambientais, na saúde humana e outros seres vivos. O descarte inadequado pode contaminar os solos, a água e a atmosfera, de modo que o conhecimento da distribuição de elementos tóxicos é imprescindível.

Os metais disponíveis em meio aquoso requerem atenção especial devido à capacidade de bioacumulação entre organismos vivos. Com isso, o monitoramento da concentração de metais nas suas fontes de contaminação, como a borra de petróleo, é de fundamental importância no direcionamento correto deste resíduo. Entretanto, a determinação total da quantidade dos elementos tóxicos presente pode ser pouco informativa sobre como estes contaminantes podem ser disperso no meio. Nesse sentido, o uso de métodos analíticos que permitam a especiação e/ou o fracionamento, são de grande importância para conhecer as diferentes formas químicas dos metais em amostras como a borra de petróleo. Aliado a isto, uma técnica de quantificação de

boa sensibilidade e baixo limite de detecção é necessária para a correta determinação destes contaminantes. Um exemplo é a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), baseada na razão massa/carga dos íons em fase gasosa. Através do uso de padrões, a concentração do analito pode ser conhecida construindo uma curva de calibração, sendo possível quantificar os metais presentes, contribuindo para o conhecimento de sua composição e permitindo a correta destinação deste resíduo.

Assim, nesse trabalho o procedimento de extração sequencial proposto pela comunidade europeia, BCR (*Bureau Community of Reference*) foi utilizado para o fracionamento dos metais Bário (Ba), Cobalto (Co), Cobre (Cu), Níquel (Ni), Chumbo (Pb) e Zinco (Zn) em uma amostra de borra de petróleo proveniente de um tanque de armazenamento de petróleo. A determinação da concentração dos metais em cada uma das frações foi realizada pela espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

## **2 Revisão da Literatura**

### **2.1 Petróleo**

O petróleo é um dos recursos naturais mais utilizados e comercializados em todo o mundo. Isso se deve a ampla diversidade de aplicações possíveis de seus derivados. Produtos como plásticos, solventes, tintas, borrachas, asfalto, combustíveis, entre outros, são apenas alguns exemplos de derivados do petróleo<sup>1</sup>. Apesar da larga utilização industrial, o petróleo é um recurso não renovável, pois a sua disponibilidade é limitada devido ao longo tempo requerido para a formação.

A formação do petróleo ocorre a partir do acúmulo e deposição de matéria orgânica, como fitoplânctons, zooplânctons, algas, plantas e bactérias, em ambiente anaeróbico aquático<sup>1</sup>. Essa matéria orgânica, junto de sedimentos, é depositada em bacias rochosas (rocha geradora), onde sofre compactação sem oxidação, formando o querogênio. Com o aumento da pressão, o petróleo é expulso da rocha geradora, sendo capturado por rochas porosas e permeáveis, que constituem um reservatório<sup>1</sup>.



Devido à sua natureza orgânica, a composição do petróleo é majoritariamente formada por carbono e hidrogênio (hidrocarbonetos), constituindo mais de 95%, e pequenas quantidades de enxofre, oxigênio, nitrogênio e metais<sup>2</sup>.

A exploração do petróleo começa inicialmente com estudos geológicos para verificar a quantidade e localização de poços e reservatórios para uma avaliação da viabilidade da extração. Esta etapa é fundamental para prevenir despesas com a perfuração desnecessária, já que esta requer alto investimento<sup>3</sup>. Uma vez determinada a possibilidade de extração, a exploração é realizada através da perfuração dos poços, de modo que o óleo suba com a pressão contida no reservatório. Muitas vezes, dependendo das características e da idade do poço, a pressão subterrânea pode não ser suficiente para a recuperação do petróleo. Com isso, a extração pode ser realizada com o auxílio de bombas, injetando água e/ou gases para aumentar a pressão do poço<sup>3</sup>.

Após sua extração, o petróleo é transportado para refinarias onde são obtidos os primeiros produtos de interesse comercial. A maior fração é o gás liquefeito do petróleo (GLP), seguido de gasolina, combustíveis, solventes, querosene, óleos e asfalto. Os processos envolvendo o refino podem ser resumidos em três etapas: separação, conversão e acabamento<sup>2</sup>.

No processo de separação, o petróleo bruto é submetido a destilação atmosférica e à vácuo. Estes processos consistem no aquecimento do petróleo em torres de fracionamento, de modo a separar os compostos de acordo com os seus respectivos pontos de ebulição. A Tabela 1 mostra os produtos obtidos do petróleo em determinadas faixas de temperatura. Após a destilação atmosférica, o resíduo atmosférico (RAT) é submetido a destilação à vácuo onde é separado o gásóleo leve, o gásóleo pesado e o resíduo de vácuo (RV)<sup>2</sup>.

**Tabela 1.** Produtos obtidos na destilação do petróleo (adaptado de Almeida<sup>2</sup>)

<b>Fração</b>	<b>Temperatura / °C</b>
Gases residuais e Gás liquefeito do petróleo (GLP)	< 40
Gasolina	40 a 175
Querosene	175 a 235
Gasóleo Leve	235 a 305
Gasóleo Pesado	305 a 400
Lubrificantes	400 a 510
Resíduo	510 >

A etapa de conversão consiste na alteração química de determinadas frações do petróleo com o objetivo de valorizá-las economicamente. Exemplos desta etapa são o craqueamento térmico e catalítico, a alquilação, o coqueamento, entre outros<sup>2</sup>. Por fim, é realizado o acabamento, com a finalidade de remover contaminantes indesejados dos produtos obtidos, como compostos de nitrogênio, enxofre e materiais asfálticos. Esta etapa é essencial para melhorar as características físicas dos derivados<sup>2</sup>.

Durante todas as etapas da cadeia produtiva da indústria do petróleo, como a exploração, o tratamento primário, o refinamento, o acabamento, a armazenagem e o transporte, diversos resíduos são gerados, assim como possíveis contaminações do meio ambiente<sup>4</sup>. Essas contaminações podem ser oriundas do vazamento do óleo de tanques de armazenagem, derramamentos no mar, descarte dos resíduos e a água contaminada utilizada para a extração. Dentre os resíduos gerados, estão os de característica não oleosa, como catalisadores utilizados no craqueamento, solo contaminado, filtros de argila, gases, dentre outros. Os resíduos oleosos são aqueles contaminados com quantidades elevadas de hidrocarbonetos, podendo conter água e sólidos particulados, como lama e sais metálicos<sup>3</sup>. Um exemplo desse tipo de resíduo é a borra oleosa do petróleo (borra de petróleo). A borra oleosa tem atraído particular interesse de pesquisadores devido a quantidade produzida, cerca de 60 milhões de

toneladas por ano, além de apresentar em sua composição concentrações relativamente elevadas de substâncias potencialmente tóxicas<sup>5</sup>.

## 2.2 Borra de petróleo

A borra, encontrada no fundo dos tanques de armazenamento de petróleo, é constituída de uma emulsão de óleo em água, caracterizada pela presença de hidrocarbonetos de alta densidade do petróleo, sólidos como lama, lodo e metais<sup>5, 6</sup>. Após um período de repouso, os compostos mais densos migram para o fundo do tanque junto com partículas sólidas e água<sup>5</sup>. A composição, a estabilidade e as características físico-químicas dependem do petróleo de origem, sendo pouco elucidativo generalizá-las. Todavia, em termos gerais, a composição pode variar de 15-50% em hidrocarbonetos, 30-85% em água e 5-46% em sólidos<sup>5, 6</sup>.

Os hidrocarbonetos encontrados neste resíduo variam, sendo os mais comuns os alcanos, os cicloalcanos, o benzeno, o tolueno, os xilenos, os naftalenos, os fenóis e os hidrocarbonetos policíclicos aromáticos (HPA)<sup>5, 7</sup>. Além da alta carga de compostos orgânicos, elementos potencialmente tóxicos, como cromo, cádmio, vanádio, arsênio, chumbo e mercúrio encontrados na borra dificultam o seu descarte<sup>3</sup>. A quantidade gerada de borra é proporcional a capacidade de refinamento do petróleo, crescendo conforme a demanda e a produção mundial do petróleo aumentam<sup>5</sup>.

Atualmente, existe uma preocupação com a correta destinação destes resíduos complexos como a borra de petróleo, pois a concentração relativamente elevada de substâncias potencialmente tóxicas presentes pode contaminar o meio ambiente. O solo contaminado com a borra pode gerar uma deficiência de nutrientes, causando danos na flora, além de microrganismos essenciais. Isso porque a alta viscosidade dos óleos presentes na borra podem ser adsorvidos na superfície dos minerais, diminuindo a disponibilidade desses nutrientes<sup>5, 8</sup>. Os efeitos tóxicos da borra advém dos HPAs e dos elementos presentes, os quais a literatura aponta como potenciais carcinogênicos e mutagênicos<sup>9, 10</sup>.

Portanto, o tratamento adequado da borra é essencial, diminuindo os riscos de contaminação do ambiente. Atualmente há duas destinações possíveis aplicadas a este resíduo: sua recuperação ou descarte. A recuperação consiste em métodos de

extração de óleos presentes na borra que ainda possam ter utilidade comercial. Alguns estudos sugerem que este procedimento é vantajoso para borras contendo mais de 50% em massa de hidrocarbonetos, mas a recuperação de borras contendo menos de 10% também pode ser viável<sup>5, 11</sup>. Dentre os processos de recuperação, destacam-se a extração por solvente, centrifugação, extração com surfactantes, pirólise, irradiação por micro-ondas ou ultrassom, entre outros<sup>5, 11</sup>. Já para o descarte, apesar de ser desaconselhado devido aos efeitos tóxicos já citados dos seus componentes ao meio ambiente, é possível aplicar alguns métodos para diminuir seus impactos e acelerar sua degradação. São citados na literatura o *landfarming*, a incineração, a solidificação/estabilização, a extração com solvente, o tratamento assistido por ultrassom, a pirólise, a fotocatalise, o tratamento químico e a biodegradação<sup>5</sup>.

Apesar dos procedimentos propostos para tratamento e descarte da borra de petróleo, uma recente preocupação tem surgido no que tange a presença de elementos potencialmente tóxicos. A presença desses contaminantes pode gerar uma perda na qualidade do óleo recuperado, tendo em vista que metais como níquel e vanádio são reconhecidos por causarem corrosão nas refinarias, além de envenenamento de catalisadores<sup>5,12</sup>. Além disso, mesmo incinerando a matéria orgânica, esses metais se acumulam nas cinzas, podendo contaminar solos, afetando microrganismos essenciais para sua manutenção<sup>12</sup>.

Mesmo com os recentes esforços para remoção de metais, especialmente ferro, níquel e vanádio do petróleo e seus derivados, que apresentam concentrações de 10 a 1000 mg kg<sup>-1</sup>, há uma gama de metais presentes na borra de petróleo que podem ser explorados, tais como bário, cobalto, cobre, manganês, zinco e chumbo<sup>13, 14</sup>. Por serem contaminantes com potencial significativo de toxicidade, a presença de metais na borra de petróleo precisa ser devidamente conhecida para que este resíduo tenha um tratamento adequado. Independentemente da destinação deste resíduo (descarte ou recuperação), os metais podem ser liberados no ambiente, contaminando a atmosfera, o solo e a água.

### 2.3 Determinação de metais e fracionamento

Independentemente da técnica de determinação, toda amostra deve ser preparada corretamente para que possa ser introduzida no equipamento em que será realizada a quantificação. O preparo de amostra é uma das etapas mais complexas e morosas de uma análise química. A escolha do procedimento de preparo de amostra adequado depende, dentre outros fatores, das características da amostra, do tipo e da concentração do analito, bem como da técnica de determinação a ser empregada.

Em geral, para amostras orgânicas contendo metais, os procedimentos mais comuns de preparo de amostras envolvem a digestão por via úmida, que utiliza ácidos concentrados, como  $\text{HNO}_3$ , capaz de oxidar os metais,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , sob aquecimento em chapa (sistema aberto) ou com o uso de micro-ondas (sistema fechado)<sup>15</sup>. Desta forma, os metais são oxidados, assim como parte da matéria orgânica, e permanecem dissolvidos no meio. Procedimentos alternativos, como a formação de microemulsões, também têm sido utilizados para determinação de metais em resíduos oleosos, devido a facilidade de preparação das amostras e possibilidade do uso de padrões orgânicos ou inorgânicos<sup>16</sup>. Apesar das diversas formas de preparo de amostra, é necessário fazer uma análise crítica dos dados obtidos na determinação dos metais. Isso se deve ao fato de que por ser encontrado em diferentes estados de oxidação, em compostos distintos, faz-se imprescindível elucidar a contribuição individual de cada fração presente em uma amostra<sup>17</sup>. Frações de metais que possam estar associados a compostos orgânicos, por exemplo, precisam ser corretamente determinados para que o descarte e o tratamento correto sejam realizados. Neste caso, condições fortemente oxidantes, como as empregadas para a análise total do elemento, não são consideradas apropriadas<sup>18</sup>.

Com base nesses fatores, o procedimento de fracionamento das espécies pode auxiliar na avaliação de como cada elemento está distribuído na amostra. O fracionamento aplicado em amostras contendo Hg foi relatado por Bloom et al., em 2003<sup>18</sup>. O procedimento proposto consiste em extrair o Hg em cinco frações com diferentes comportamentos no meio, conforme exemplificadas na Tabela 2.

**Tabela 2.** Fracionamento do mercúrio (adaptado de Bloom et al.<sup>18</sup>)

<b>Frações</b>	<b>Reagente de Extração</b>
<b>F1</b> - Solúveis em água	Água deionizada
<b>F2</b> - Solubilidade em ácido estomacal	Solução pH 2,0 de CH <sub>3</sub> COOH 0,1 mol L <sup>-1</sup> e HCl 0,01 mol L <sup>-1</sup>
<b>F3</b> - Organo-quelatos	Solução de KOH 1,0 mol L <sup>-1</sup>
<b>F4</b> - Mercúrio Elementar	Solução de HNO <sub>3</sub> 12,0 mol L <sup>-1</sup>
<b>F5</b> - Sulfeto de Mercúrio	Água régia (HNO <sub>3</sub> + 3HCl)

Em um trabalho realizado por Kocman et al.<sup>19</sup>, foi adicionado mais uma fração, onde após as cinco etapas de fracionamento, as amostras de solos foram digeridas com ácido nítrico, clorídrico e fluorídrico. O intuito dessa etapa adicional, foi identificar possíveis resíduos de Hg não extraídos nas demais frações. Foi relatado que entre as 7 amostras, 8-10% do Hg não foi extraído, sendo associado a minérios cristalinos de metais, como a bauxita e a hematita, possivelmente, devido ao fato das amostras serem provenientes de um sítio de mineração<sup>19</sup>.

Apesar do potencial do procedimento de fracionamento em possibilitar a separação dos elementos em determinados meios, a matriz da amostra deve ser levada em consideração. Amostras como a borra de petróleo são consideradas complexas devido à sua composição. Basicamente, a borra de petróleo é constituída de uma emulsão de hidrocarbonetos em água e sólido particulado, uma parte significativa da concentração dos metais pode estar presente em fase orgânica, não sendo acessível por extração aquosa<sup>20</sup>.

Kumkrong et al.<sup>21</sup> utilizaram o fracionamento proposto pela comunidade europeia BCR (*Bureau Community of Reference*), aplicada a sedimentos marinhos certificados para a determinação de 27 metais. As frações utilizadas se diferenciam das já citadas anteriormente em três classificações: solúveis em água (F1), fração redutível (F2), fração oxidável (F3) e resíduo (F4). Os reagentes utilizados estão

representados na Tabela 3. A comparação entre um procedimento de extração baseado no fracionamento modificado mostrado na Tabela 2 com o procedimento BCR na Tabela 3, utilizando amostras de solos poluídos foi realizada por Dong et al.<sup>22</sup>, onde não foi relatada diferenças estatísticas entre ambos. Apesar disso, o procedimento BCR é mais reprodutível, devido a uma menor quantidade de etapas envolvidas na extração.

**Tabela 3.** Fracionamento BCR (adaptado de Kumkrong et al.<sup>21</sup>)

<b>Frações</b>	<b>Reagente de Extração</b>
F1 - Solúveis em meio aquoso ácido	CH <sub>3</sub> COOH 0,11 mol L <sup>-1</sup>
F2- Fração redutível	NH <sub>2</sub> OH.HCl 0,5 mol L <sup>-1</sup>
F3 - Fração oxidável	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 8,8 mol L <sup>-1</sup> , seguido de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% e NH <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> COO 1,0 mol L <sup>-1</sup>
F4 – Resíduo	HNO <sub>3</sub> 69%, HCl 39%, HF 48%, seguido de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 6%

Contudo, alguns procedimentos sugeridos na literatura envolvem o fracionamento da amostra por filtração, purga e extração líquido-líquido, seguida de análise por cromatografia a líquido acoplada à espectrometria de massa ou espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio, diferenciando as frações por tamanho e afinidade respectivamente<sup>22</sup>.

## 2.5 Técnicas para determinação de metais

Para que a quantificação de um analito seja possível, é necessário que os limites de detecção e quantificação da técnica escolhida sejam adequados para os níveis de concentração requeridos. Além disso, deve ser considerada a complexidade da matriz da amostra a ser determinada, devido a possíveis interferências. Para a determinação de metais em níveis minoritário e traço, como no caso da borra de petróleo, é necessário o uso de equipamentos que atendam aos requisitos já citados, a fim de eliminar e/ou minimizar possíveis efeitos da matriz. Técnicas de eletroquímica, como a voltametria e a potenciometria, podem ser empregadas na detecção de

metais<sup>23, 24</sup>. Porém, as técnicas espectrométricas estão entre as mais amplamente utilizadas para determinação de metais em diferentes tipos de amostras, devido a sua sensibilidade e seletividade. Entre essas, pode-se citar a espectrometria de absorção e de fluorescência atômica e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, que possibilitam a obtenção de baixos limites de detecção e, por isso, merecem destaque para determinação de metais<sup>25</sup>. No caso da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS), a determinação de diversos metais simultaneamente com alta precisão e baixos limites de detecção torna o processo eficaz com resultados de alta confiabilidade<sup>26</sup>.

### **2.5.1 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado**

A espectrometria de massa é uma técnica baseada na determinação de átomos e/ou moléculas por meio da relação massa/carga dos íons dos analitos em fase gasosa. Os íons podem ser separados através de um campo elétrico, sendo, então, necessário uma etapa de ionização. As etapas envolvendo a análise pela técnica da ICP-MS consistem na introdução da amostra na fonte de íons, a separação dos íons e a detecção.

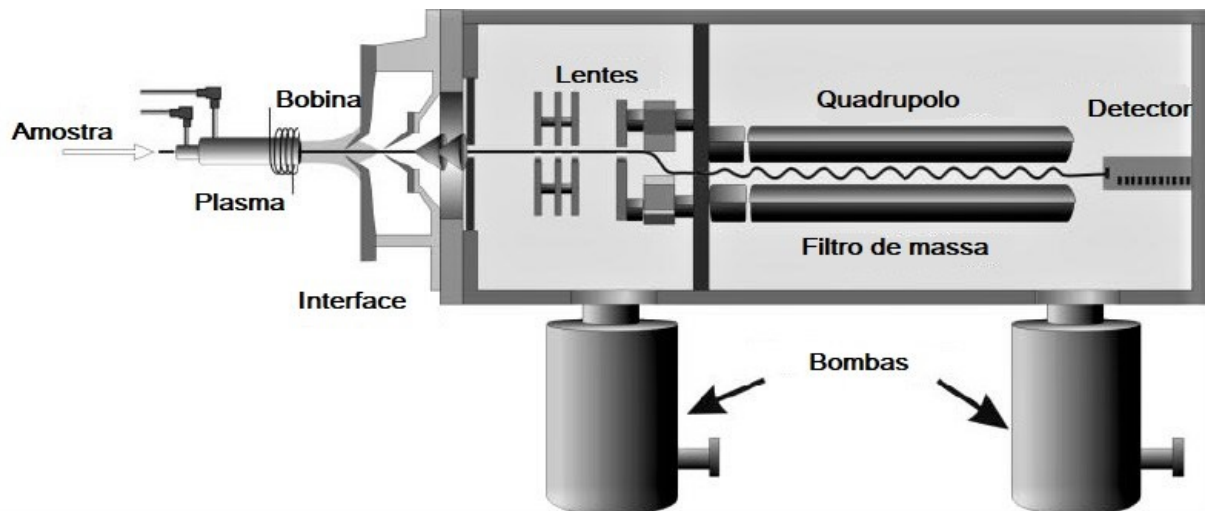
O plasma é composto por um gás parcialmente ionizado com alta concentração de íons e elétrons. Para manter este estado, que necessita de uma quantidade significativa de energia, uma fonte externa é acoplada, como a fonte de arco elétrico ou os geradores de radiofrequência<sup>25</sup>. O plasma indutivamente acoplado (ICP) utiliza fonte de radiofrequência para manter o plasma. O ICP confere vantagens em termos de sensibilidade e diminuição de interferências<sup>26</sup>. As interferências são classificadas como espectrais e não espectrais. As interferências espectrais afetam o sinal obtido pelo analito, devido a presença de íons que possam ter a mesma razão massa/carga do analito. Isto pode ser gerado devido a presença de isóbaros, íons dupla carga e íons poliatômicos. Já as interferências não espectrais são aquelas que ocorrem devido a interferência da matriz ou desvios do instrumento<sup>15</sup>.

A introdução das amostras pode ser realizada de diferentes formas, entretanto os nebulizadores são as formas mais amplamente utilizadas. Após a introdução da amostra líquida, esta é nebulizada para formar um aerossol que é transportando, com



auxílio de um fluxo de argônio, até a fonte de íons, geralmente o ICP. Posteriormente, os íons dos analitos são amostrados através da interface e direcionados para o analisador de massa, tipicamente um quadrupolo, onde estes são separados em função da sua razão  $m/z$ . O quadrupolo consiste em hastes cilíndricas que geram um campo elétrico capaz de selecionar os íons com razão  $m/z$  adequada para a análise. Os analitos são então levados até o detector. A Figura 1 mostra um esquema de funcionamento do equipamento da ICP-MS.

**Figura 1.** Representação esquemática de um ICP-MS com analisador de massa quadrupolar (adaptado de Scott C Wilschefski et al.<sup>15</sup>)



A aplicação da técnica da ICP-MS para diversos metais está presente na literatura para diferentes tipos de amostras, desde sedimentos até matrizes mais complexas, como gasolina, diesel, óleo e a borra de petróleo. A Tabela 4 reúne algumas das aplicações da técnica para determinação de metais e diferentes amostras.

**Tabela 4.** Revisão da literatura da utilização da ICP-MS na detecção de metais

<b>Analitos</b>	<b>Matriz</b>	<b>Preparo de Amostra</b>	<b>Técnica</b>	<b>Ref</b>
Cr, Cd, Cu, Ni, Pb e Zn	Borra de petróleo	Digestão ácida assistida por micro-ondas. 6 mL HNO <sub>3</sub> , 2mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> e 1mL HF. Aquecido a 180 °C por 10 minutos.	ICP-MS	27
Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sn, V, Zn	Sedimento marinho	BCR e digestão ácida (2 mL de HNO <sub>3</sub> e 0,5 mL, 2 mL de HF e 0,5 mL de HF	ICP-MS	28
Cd, Co, Cu, Ni, V e Zn	Borra de petróleo	Digestão ácida assistida por ultrassom, com 2,0 mL de solução 10,5 mol L <sup>-1</sup> de HNO <sub>3</sub> .	ICP-MS	29
Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb e Zn	Sedimentos	Digestão ácida assistida por micro-ondas, com 4 mL de HNO <sub>3</sub> concentrado e 0,5 mL de HF concentrado.	ICP-AES e ICP-MS	30
As, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Li, Ni, P, Pb, Th, U, V	Sedimentos marinhos	Digestão ácida assistida por micro-ondas, com 5 mL de HNO <sub>3</sub> , 2 mL de HF e 2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ICP-MS	31
Ce, Dy, Er, Eu, Gd, Ho, La, Lu, Nd, Pm, Pr, Sm, Tb, Tm, Yb	Sedimentos marinhos	Digestão ácida assistida por micro-ondas, com 5 mL de HNO <sub>3</sub> , 2 mL de HF e 2 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ICP-MS	31
Ag, As, Ba, Bi, Ca, Cd, Cr, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Pb, Rb, Se, Sr, Ti, V, Zn	Borra de petróleo	Digestão ácida assistida micro-ondas 6 mL de ácido nítrico concentrado e 2 ml de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% (v/v)	ICP-MS	32
Ni e V	Óleo cru	Oxidação química com ácido nítrico 75%, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 30% e HCl 36%	ICP-MS	33
Ni e V	Óleo cru	Digestão ácida assistida por micro-ondas com 3,0 mL de HNO <sub>3</sub> e 4 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	ICP-MS	34
Cd, Mn, Pb, Sb	Gasolina	Micro emulsão com 0,28 mL de etanol e 0,02 mL de HNO <sub>3</sub> 7,0 mol.L <sup>-1</sup>	ICP-MS	35
Cr, Cu, Fe, Pb, Sr, Zn, As, Ce, Co, Cs, La, Li, Mn, Ni, Sc, Ti, V	Diesel e biodiesel	Análise dos vapores e da fuligem na queima do combustível	ICP-MS	36

É possível visualizar na Tabela 4 a quantidade simultânea de metais que pode ser determinada pela técnica da ICP-MS bem como amostras com matrizes complexas. Dentre os trabalhos reportados na tabela acima, Orani et al.<sup>31</sup> propuseram o uso da ICP-MS para a determinação de Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Pb, Sn, V e Zn em sedimento marinho. A técnica também foi utilizada por Scharf et al.<sup>29</sup> em amostras de metais de borra de petróleo. A gama de metais que pode ser determinada pela técnica, assim como a sua alta frequência analítica, tornam a técnica ideal na presença de diversas soluções, como no caso de análises em triplicatas e as diversas frações obtidas durante a extração sequencial. Diante do exposto, a técnica em questão foi escolhida para a determinação de diversos metais, como o Ba, Co, Cu, Cr, Mn, Ni e Zn em borra de petróleo.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 Objetivo Geral**

Avaliar o fracionamento de metais (Ba, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn) em amostras de borras de petróleo por meio de extração sequencial e determinação por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.

#### **3.2 Objetivos específicos**

- Otimizar os parâmetros instrumentais da espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado para determinação de Ba, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn nas diferentes frações;
- Aplicar a digestão ácida para determinar a concentração total de Ba, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn na amostra de borra de petróleo;
- Avaliar o fracionamento dos metais por meio da extração sequencial e determinação da concentração destes na fração solúvel em meio aquoso, redutível, oxidável e no resíduo pela ICP-MS;
- Correlacionar a concentração dos metais obtida em cada uma das frações com as características da amostra de borra de petróleo, bem como realizar uma avaliação de risco.

## **4. MATERIAIS E MÉTODOS**

### **4.1 Amostra**

A amostra de borra de petróleo utilizada neste trabalho é proveniente do fundo de tanque de armazenamento de petróleo e foi gentilmente cedida por uma empresa do setor de gás e óleo. No laboratório, a amostra está acondicionada em frascos plásticos e armazenada a temperatura ambiente. Devido às características oleosas desta, a mesma foi somente homogeneizada com o auxílio de uma espátula previamente a pesagem. A amostra apresenta matriz complexa que consiste em uma emulsão de óleo em água e resíduos sólidos particulados. A amostra que foi utilizada nesse trabalho apresenta concentrações diversas de metais.

### **4.2 Equipamentos, reagentes e soluções**

A amostra de borra foi pesada utilizando uma balança analítica BEL Equipamentos Analíticos. Durante o preparo de amostra, foi utilizado um agitador orbital e uma centrífuga microprocessada (Quimis, Diadema, Sp, Brasil) para separação do sobrenadante durante a extração sequencial. A digestão da amostra foi realizada em um bloco digestor TE-15/50 (TECNAL). A quantificação dos metais foi determinada por um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado Elan 6000 (Perkin Elmer-Sciex, Thornhill, Canadá) e o plasma foi gerado a partir de argônio (99,996%, White Martins, São Paulo, Brasil).

Todos os reagentes utilizados para o desenvolvimento do presente trabalho foram de grau analítico. Para o preparo das soluções, padrões de calibração, diluições e preparo de amostras foi utilizado água ultrapura, purificada em um equipamento Milli-Q plus (Merk Millipore, EUA). Os reagentes de extração por fracionamento utilizados foram  $\text{CH}_3\text{COOH}$  P.A,  $\text{NH}_2\text{OH.HCl}$  P.A (Merck, Darmstadt, Alemanha),  $\text{H}_2\text{O}_2$  30% v/v (Merck, Rio de Janeiro, Brasil),  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  P.A (Carlo Erba, Milão, Itália) . Para digestão das amostras e da fração residual após o fracionamento, foi utilizado  $\text{HNO}_3$  65% P.A (Specsol, São Paulo, Brasil) e  $\text{HCl}$  37% P.A (Merck, São Paulo, Brasil) ambos bidestilados em um destilador de quartzo (Kürner Analystechnik, Rosenheim, Alemanha), e  $\text{HF}$  48% P.A.

As soluções de calibração foram preparadas a partir da diluição de uma solução estoque multielementar (Standard solution VI, Fluka), na concentração de 10 mg L<sup>-1</sup>, em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v), na faixa de 1,0 a 150 µg L<sup>-1</sup> para as determinações pela ICP-MS. Como padrão interno foi utilizado uma solução de Rh na concentração de 5 µg L<sup>-1</sup> preparada a partir de uma solução estoque (Fluka).

### **4.3 Procedimento experimental**

#### **4.3.1 Digestão ácida em bloco digestor**

O procedimento utilizado neste trabalho para digestão completa da amostra e da fração residual da extração sequencial foi adaptado da Environmental Protection Agency (EPA, método 3050B)<sup>37</sup>. Para a digestão, 50 mg da borra oleosa foram transferidos para os frascos de digestão, onde foram adicionados 4,0 mL de HNO<sub>3</sub>, 1,0 mL de HCl, 1,0 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e 0,5 mL de HF. Os frascos foram mantidos abertos em temperatura ambiente por 1h e depois fechados para o aquecimento em bloco digestor a 120 °C por 3 h. Após as 3 h, os frascos foram mantidos fechados até seu completo resfriamento, o que levou cerca de 1 h. Por fim, o conteúdo foi transferido para frascos de polipropileno e avolumados com água ultrapura para 35 mL.

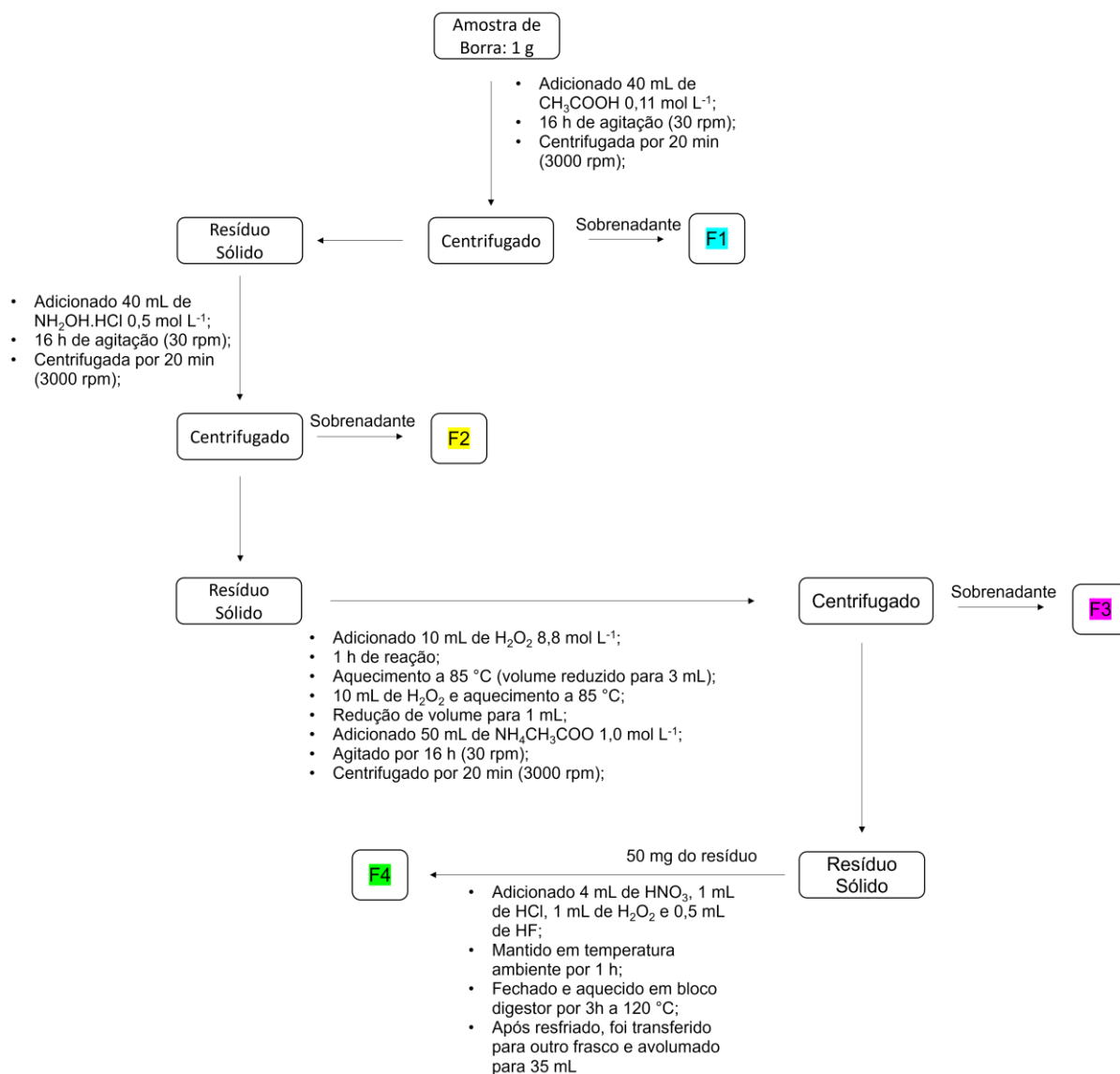
#### **4.3.2 Extração sequencial**

Para o fracionamento dos metais, foi utilizado o procedimento BCR conforme o trabalho de Kumkrong et al.<sup>21</sup>, sendo este separado em 4 etapas:

- 1) Solubilidade em meio aquoso levemente ácido: foram adicionados, em 1,0 g de borra de petróleo, 40,0 mL de CH<sub>3</sub>COOH 0,11 mol L<sup>-1</sup>. A amostra foi agitada por 16 h a aproximadamente 30 rpm. Depois, o conteúdo foi centrifugado a 3000 rpm por 20 minutos e uma alíquota de 35,0 mL das soluções foi transferida para um frasco de polipropileno (50,0 mL) e avolumada para 45,0 mL com HNO<sub>3</sub> 1% (v v<sup>-1</sup>). O resíduo foi lavado com água ultrapura sob agitação a 30 rpm por 15 min, centrifugado a 3000 rpm e a água descartada.

- 2) Ao resíduo da etapa 1 foi adicionado cerca de 40,0 mL de solução de  $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ . A mistura foi mantida sob agitação a 30 rpm por aproximadamente 16 h. Passado o período, o conteúdo foi centrifugado a 3000 rpm por 20 minutos e uma alíquota de 35,0 mL foi coletada. Depois foi realizada a lavagem com água conforme a etapa 1.
- 3) Ao resíduo da etapa 2 foram adicionados 10,0 mL de solução de  $\text{H}_2\text{O}_2$  8,8 mol  $\text{L}^{-1}$  e deixado reagir sob exaustor por 1 h. O conteúdo foi aquecido a 85 °C em bloco digestor até a redução do volume total para 3,0 mL. Devido ao horário, o conteúdo foi resfriado e guardado na geladeira para continuação no outro dia. A continuação da digestão foi realizada adicionando-se mais 10,0 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  e aquecimento a 85 °C, agitando ocasionalmente, até a redução do volume para 1,0 mL. Após o resfriamento, foi adicionado cerca de 50,0 mL de solução de  $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$  1,0 mol  $\text{L}^{-1}$  e agitado a 30 rpm por 16 h. O conteúdo foi centrifugado a 3000 rpm por 20 min, coletado e o resíduo lavado com água.
- 4) O resíduo resultante foi digerido conforme descrito na seção 4.3 para digestão da amostra.

A Figura 2 ilustra o procedimento da extração sequencial segundo o procedimento BCR.

**Figura 2.** Fluxograma do procedimento de extração segundo procedimento BCR.

### 4.3.3 Determinação de metais

#### 4.3.3.1 Parâmetros da ICP-MS

Para a determinação dos analitos foi utilizado um espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado Elan 6000 (Perkin Elmer-Sciex). O plasma foi gerado através do gás argônio (99,996% White Martins). As condições para operação foram utilizadas de acordo com as configurações otimizadas do instrumento, com 1100 W de potência do gerador de radiofrequência e 1,09 L/min a vazão do gás argônio. Os isótopos selecionados foram estabelecidos de acordo com suas

respectivas abundâncias e ausência de interferência, sendo eles  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  e  $^{64}\text{Zn}$ .

Os parâmetros utilizados na análise foram ajustados para condições otimizadas de análise e estão resumidos na Tabela 5. Os parâmetros são ajustados para maximizar a sensibilidade e a precisão, diminuir a interferência e correção do branco.

**Tabela 5.** Parâmetros de análise da ICP-MS

Potência de radiofrequência	1100 W
Fluxo de gás nebulizador	1,09 L min <sup>-1</sup>
Fluxo de gás do plasma	15,0 L min <sup>-1</sup>
Replicatas	3
Amostrador e cone <i>skimmer</i>	Pt
Medição de sinal	<i>Peak hopping</i>
Isótopos monitorados	$^{137}\text{Ba}$ , $^{59}\text{Co}$ , $^{63}\text{Cu}$ , $^{55}\text{Mn}$ , $^{60}\text{Ni}$ , $^{208}\text{Pb}$ e $^{64}\text{Zn}$ .

#### 4.3.3.2. Influência dos meios de extração na quantificação dos analitos

Para analisar a influência dos meios de extração na determinação dos metais, foram preparadas soluções considerando as concentrações nos extratos diluídos (10 vezes) e a acidificação com  $\text{HNO}_3$  1% (v v<sup>-1</sup>). Dessa forma, os 4 meios foram preparados em triplicatas para as concentrações de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  a partir de uma solução multielementar e considerando também a adição de Rh 5  $\mu\text{g L}^{-1}$  como padrão interno.

#### 4.3.3.3 Cálculo do parâmetro de *Risk Assessment Code* (RAC)

Para cada metal, foi calculado o parâmetro RAC, conforme proposto por Perin et al.<sup>38</sup> para avaliar o risco de biodisponibilidade no solo e em meio aquoso. O cálculo consiste na divisão da concentração encontrada na fração 1 pelo total multiplicado por 100, conforme na equação 1 abaixo:



$$\text{RAC} = \frac{C_{F1}}{C_{\text{Total}}} 100\% \quad (1)$$

#### **4.4 Segurança no laboratório e destinação dos resíduos**

Todo o trabalho foi realizado em um ambiente seguro com a presença de pelo menos um aluno da pós-graduação. Os devidos equipamentos de proteção foram utilizados, como luvas, óculos de proteção, jaleco, sapatos e calças. As amostras de borra de petróleo possuem diversos hidrocarbonetos voláteis que podem ser prejudiciais à saúde. Deste modo, máscara de gás foi utilizada para evitar inalação, como também o manuseio sob exaustor. Resíduos sólidos e soluções foram devidamente separados para a coleta conforme a gestão de resíduos ambientais da UFSC.

### **5. Resultados e Discussão**

#### **5.1 Parâmetros instrumentais para determinação pela ICP-MS**

Para garantir a qualidade dos resultados obtidos pela ICP-MS, os parâmetros utilizados precisam ser otimizados. Parâmetros como as configurações do plasma, por exemplo, influenciam na resposta obtida. O fluxo do gás nebulizador altera o tempo de residência dos íons no plasma, podendo gerar íons de carga dupla, caso o fluxo seja baixo; ou uma ionização parcial, no caso de fluxos maiores. Outro parâmetro importante é a potência de radiofrequência do plasma. Esta está relacionada em manter um plasma estável e com energia suficiente para ionização das amostras. Os parâmetros utilizados neste trabalho estão apresentados na Tabela 5. Destaca-se que não foi possível fazer um estudo detalhado da influência dos parâmetros instrumentais, devido a quantidade de soluções a serem determinadas e ao tempo hábil para execução. Adicionalmente, o equipamento ficou alguns meses sem funcionar, aguardando visita técnica. Contudo, para as determinações o equipamento foi inicializado com os testes de performance diária já otimizados. Desta forma, foi

possível garantir que o equipamento estava em condições mínimas ideais para a calibração e determinação dos analitos. Os parâmetros estão listados na tabela 6.

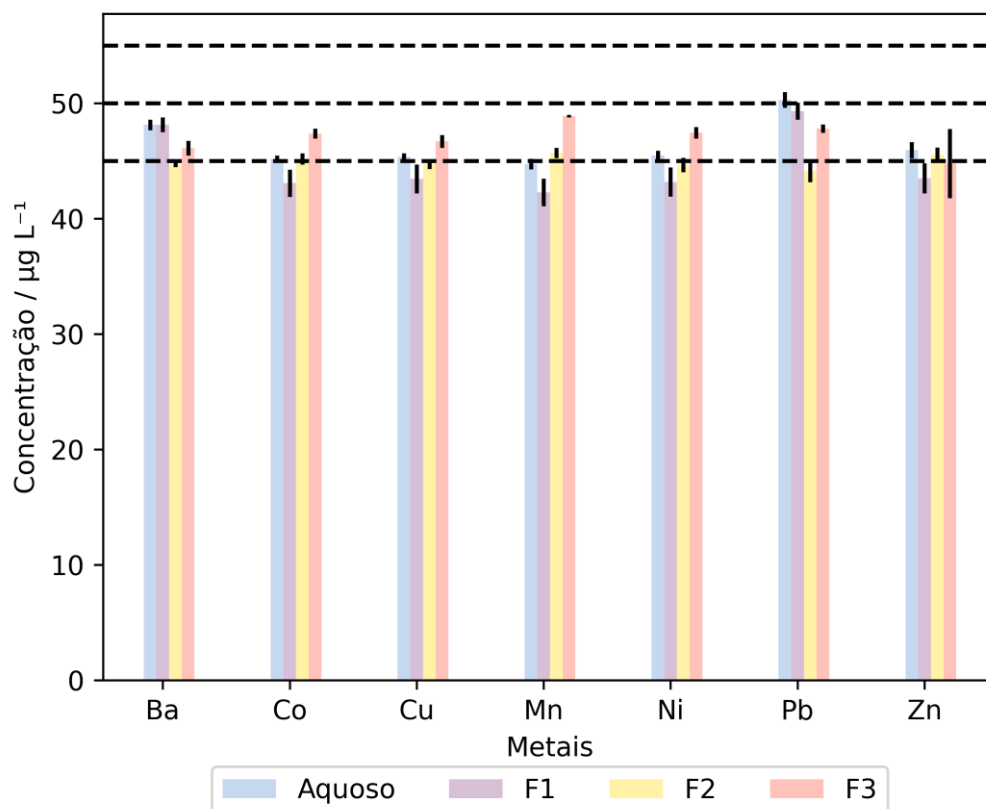
**Tabela 6.** Parâmetros recomendados pelo fabricante do ICP-MS e obtidos para avaliação da performance instrumental.

<b>Analito</b>	<b>Massa</b>	<b>Intensidade Líquida média</b>	<b>Condições recomendadas</b>
Mg	24	62544	≥ 20000
Rh	102,9	166895	≥ 15000
In	114,9	207503	≥ 300000
Ba	137,9	42025	-
Ba++	69	1,3	≤ 3,0
Pb	208	84735	≥ 50000
Ce	139,9	265189	-
CeO	155,9	0	≤ 3,0
Bkgd	220	27	≤ 30

## 5.2 Influência dos meios de extração

Para garantir a confiabilidade dos resultados obtidos, foi realizada uma avaliação da influência dos meios de extrações utilizados no procedimento BCR aplicado. A intenção desta análise foi verificar se as diferentes soluções e reagentes utilizados durante as etapas de fracionamento causam interferências no sinal do analito. Assim, soluções padrões contendo os analitos Ba, Co, Cu, Mn, Ni, Pb e Zn, em concentrações de 50 µg L<sup>-1</sup> foram preparadas nos diferentes meios de extração. A Figura 3 mostra as concentrações obtidas para os analitos em cada um dos meios de extração F1 (aquoso acidificado com ácido acético), F2 (fração redutora, com solução de cloridrato de hidroxilamônio), F3 (fração oxidável, com acetato de amônio). Além das três frações, realizou-se uma determinação em meio aquoso, meio em que foi realizada a curva de calibração.

**Figura 3.** Influência dos meios de extração para determinação de metais pela ICP-MS. Meio aquoso, F1 (meio acético), F2 (fração redutora) e F3 (fração oxidante).



Para garantir que os valores obtidos em cada meio estivessem em uma faixa aceitável, foi calculada a recuperação das concentrações de cada analito em cada um dos meios. A faixa encontrada foi de 85–101%, o que está dentro do aceitável, 80–110%<sup>39</sup>. Além disso foi realizado um teste t pareado das médias de cada um dos meios com o meio aquoso. Os valores de t obtidos para as frações F2 e F3 validam a hipótese nula de diferença entre as médias, porém o valor obtido da fração F1 ficou acima do t crítico. Contudo, devido a faixa de recuperação estar coerente, os valores foram considerados aceitáveis. Os dados apresentados no gráfico da Figura 3 mostram que a variação das concentrações em relação a concentração de referência ( $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foi pequena, o que possibilita o uso da calibração com padrões aquosos para determinação das concentrações das diferentes frações.

### 5.3 Figuras de mérito

As figuras de mérito consideradas para a determinação dos analitos são o limite de quantificação (LOQ) e o desvio padrão relativo (RSD), apresentados na Tabela 7.

**Tabela 7.** Figuras de mérito obtidos para os analitos  $^{137}\text{Ba}$ ,  $^{59}\text{Co}$ ,  $^{63}\text{Cu}$ ,  $^{55}\text{Mn}$ ,  $^{60}\text{Ni}$ ,  $^{208}\text{Pb}$  e  $^{64}\text{Zn}$  em diferentes frações de borra de petróleo.

Metais	LOQ BCR ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	LOQ Total ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	RSD (n = 3, %)
$^{137}\text{Ba}$	0,06	0,70	
$^{59}\text{Co}$	0,05	0,70	
$^{63}\text{Cu}$	0,06	0,77	
$^{55}\text{Mn}$	0,05	0,77	0,11–19,46
$^{60}\text{Ni}$	0,06	0,77	
$^{208}\text{Pb}$	0,06	0,77	
$^{64}\text{Zn}$	0,07	2,15	

Faixa de calibração: 1–150  $\mu\text{g L}^{-1}$  com padrão interno de Rh a 5  $\mu\text{g L}^{-1}$

Os LOQs, expressos em  $\mu\text{g g}^{-1}$ , obtidos para o procedimento da digestão e o procedimento BCR, foram calculados a partir do desvio-padrão de 10 leituras do branco, multiplicado por 10 e acrescido das concentrações dos brancos, levando-se em consideração a massa máxima de amostra passível de ser decomposta, a utilizada na extração e o volume final de solução. Os LOQs foram determinados para cada uma das frações, todavia devido à semelhança entre os valores obtidos de cada meio, foi selecionado os valores mais representativos. Estes valores estão na mesma ordem de grandeza do que os encontrados na literatura para amostras utilizando o procedimento de extração BCR e determinação pela ICP-MS<sup>40</sup>. Os valores de RSD, apesar de baixo para alguns metais, possuem valores relativamente altos para algumas frações (maiores que 10%). Os coeficientes de correlação obtidos são maiores que 0,999. Esses resultados podem ser explicados pela complexidade da matriz, com alto teor de compostos orgânicos, que podem interferir nas determinações por ICP-MS.

Uma das formas de garantir a exatidão dos resultados obtidos é a determinação da quantidade de metais em uma amostra certificada. Uma amostra de

sedimento marinho certificada foi decomposta e submetida ao procedimento BCR, porém o equipamento não estava funcionando na finalização do projeto, não sendo possível a obtenção desses resultados.

#### **5.4 Determinação dos metais**

Os metais presentes nas soluções das frações extraídas da amostra de borra de petróleo foram quantificados por ICP-MS. Foram determinadas um total de 20 soluções, referentes às triplicatas das frações F1, F2, F3, F4 (resíduo), total e brancos. A determinação total dos analitos na amostra de borra de petróleo, foi considerada para o cálculo da recuperação dos analitos obtidos através do procedimento BCR. Os dados obtidos de concentração estão representados na Tabela 8.

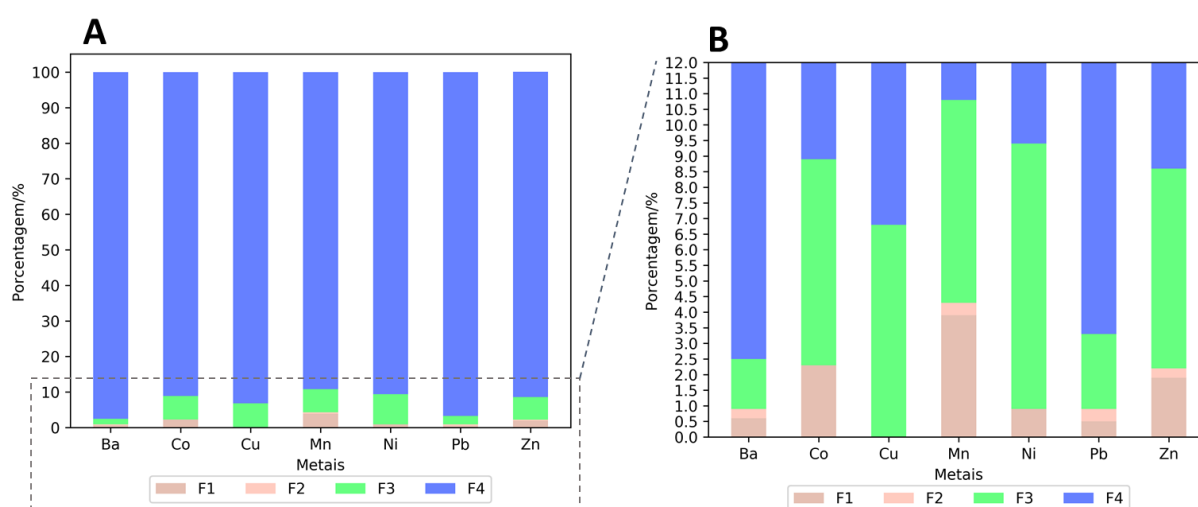
**Tabela 8.** Concentração dos metais em cada fração extraída da borra de petróleo e porcentagem de recuperação

Metal	Concentração $\mu\text{g g}^{-1}$				Soma	Total	Recuperação (%)
	F1	F2	F3	F4 (resíduo)			
$^{137}\text{Ba}$	$0,65 \pm 0,15$	$0,32 \pm 0,03$	$1,77 \pm 0,19$	$105 \pm 12$	108	$117 \pm 5,37$	92,06
$^{59}\text{Co}$	$0,07 \pm 0,01$	< 0,05*	$0,20 \pm 0,01$	$2,74 \pm 0,33$	3,01	$2,65 \pm 0,11$	113
$^{63}\text{Cu}$	< 0,06*	< 0,06*	$2,64 \pm 0,20$	$36,05 \pm 3,36$	38,69	$31,67 \pm 0,52$	122
$^{55}\text{Mn}$	$1,20 \pm 0,15$	$0,12 \pm 0,02$	$2,00 \pm 0,19$	$27,57 \pm 1,32$	30,90	$27,69 \pm 1,52$	112
$^{60}\text{Ni}$	$0,12 \pm 0,02$	< 0,06*	$1,16 \pm 0,06$	$12,41 \pm 1,48$	13,70	$13,77 \pm 0,03$	99,50
$^{208}\text{Pb}$	$1,12 \pm 0,02$	$0,84 \pm 0,02$	$5,34 \pm 0,32$	$215 \pm 16$	222	$216 \pm 3$	103
$^{64}\text{Zn}$	$5,57 \pm 0,08$	$0,78 \pm 0,00$	$18,76 \pm 0,02$	$269 \pm 16$	294	$256 \pm 3$	115

\*Valores abaixo do limite de quantificação (LOQ)

Os valores apresentados na tabela mostram a disponibilidade dos metais em determinados meios, quando comparadas ao total obtido. Para a maior parte dos metais, é possível verificar menores concentrações na F1, de 0–3,9%; na F2 de 0–0,6% e na F3 de 1,6–8,5%. Esses valores são referentes ao meio aquoso, redutível e oxidável. Isto pode ser compreendido devido à alta composição orgânica da matriz, uma emulsão estável de óleo, água e sedimentos, na qual dificulta a extração por parte das soluções aquosas. Essas frações correspondem a parte biodisponível, que podem ser lixiviadas para o meio ambiente. Por conta da maior parte dos metais estarem presentes na F4, de 89,2–97,5%, pode-se concluir a maioria dos metais não está disponível ao meio. Essas concentrações relativas estão apresentadas na Figura 4.

**Figura 4. A:** Porcentagem das frações para metais em borra oleosa (F1 – fração aquosa, F2 – fração redutora, F3 – fração oxidante e F4 – fração residual). **B:** Seção de 0 a 12% do gráfico A.

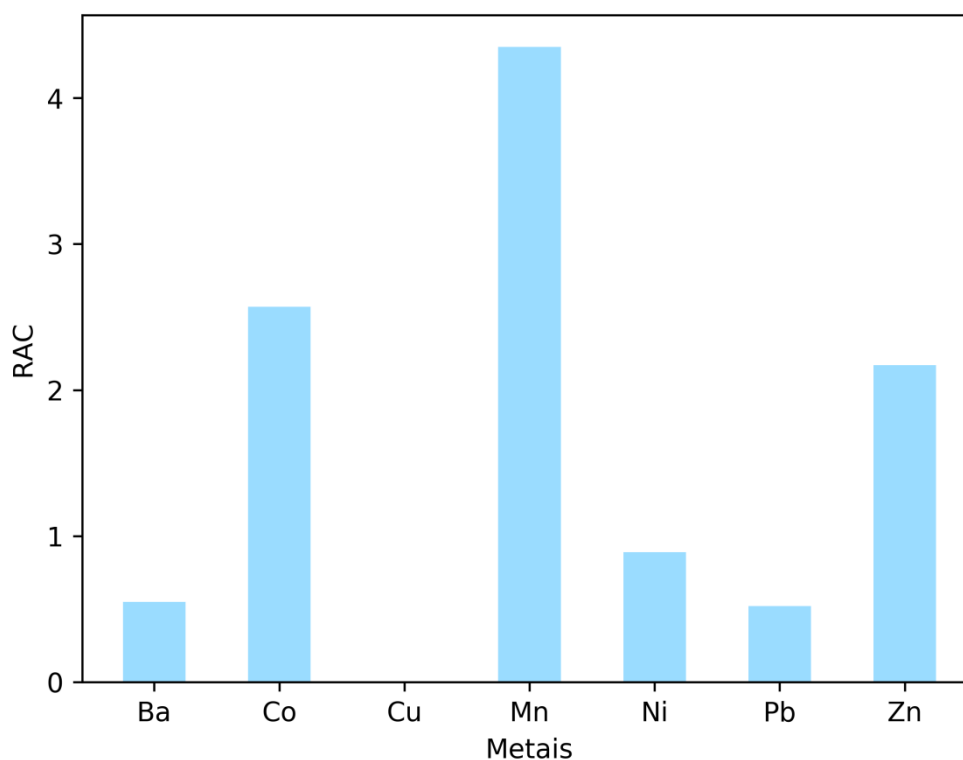


Com relação a concentração total de metais, é possível observar uma concentração maior de Zn, Pb e Ba comparado aos demais metais. As concentrações de metais variam de 7–80  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Zn, 0,001–0,12  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Pb, 32–120  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Cu e 17–25  $\mu\text{g g}^{-1}$  para o Ni na literatura<sup>5</sup>. A alta concentração de Pb e Zn encontrada na amostra de borra analisada está de acordo com outros trabalhos, como

de Rocha e colaboradores e Marin e colaboradores<sup>41, 42</sup>. Estes trabalhos mostram concentrações de até  $565 \mu\text{g g}^{-1}$  para o Pb e  $769 \mu\text{g g}^{-1}$  para o Zn.

Uma forma de avaliar o risco biológico dos metais com os dados obtidos é através do cálculo do *risk assessment code* (RAC), que é obtido pela porcentagem da fração 1 (F1) pela concentração total do metal avaliado. O resultado pode ser classificado de cinco formas: classe 1, sem risco ( $\text{RAC} \leq 1$ ); classe 2, baixo risco ( $1 < \text{RAC} \leq 10$ ); classe 3, médio risco ( $10 < \text{RAC} \leq 30$ ); classe 4, alto risco ( $30 < \text{RAC} \leq 50$ ); e classe 5, altíssimo risco ( $\text{RAC} > 50$ )<sup>43</sup>. Os valores de RAC calculados se encontram na figura 5.

**Figura 5.** Valores de RAC para os metais das amostras de borra de petróleo



É possível observar que todos os metais na amostra de borra de petróleo se encontram na classificação 1, de baixo risco. Isto se deve a uma baixa concentração obtida na F1, que é a fração mais associada a riscos de biodisponibilidade.

Uma forma de complementar a análise de risco da borra de petróleo, além da determinação de metais, seria determinar a concentração de compostos orgânicos



presentes na amostra. Desta forma, seria possível obter dados mais completos relacionados aos riscos associados ao seu descarte, de modo a prescrever uma destinação adequada a este resíduo.

## **6. LIMITAÇÕES IMPOSTAS PELA PANDEMIA COVID-19.**

Devido às restrições impostas pela pandemia da COVID-19, o acesso dos alunos de graduação aos laboratórios de pesquisa da UFSC foi limitado. Consequentemente, a participação dos alunos na aquisição dos dados experimentais foi prejudicada. Desta forma, para a finalização deste trabalho, muitos dos dados experimentais brutos foram obtidos com a colaboração dos alunos de Pós-Graduação, os quais estavam autorizados a frequentar o laboratório.

## **7. CONCLUSÃO**

O presente trabalho teve como proposta analisar a aplicabilidade do procedimento BCR a uma amostra de borra de petróleo. Apesar do procedimento ser moroso, demandando demasiado tempo na etapa de preparo da amostra, sua proposta é essencial em amostras ambientais com metais potencialmente tóxicos. As amostras foram submetidas à extração em quatro frações, simulando diferentes meios aos quais um resíduo pode estar inserido na natureza. No caso da borra, os metais determinados apresentaram pouco risco biológico, devido à baixa concentração extraída na fração 1, representada por índices RAC menores que 10. Além disso, o uso da técnica de ICP-MS é fundamental para a determinação dos metais, por permitir a análise simultânea, com baixa interferência espectral e boa sensibilidade. Foram obtidos índices relativamente altos de RSD para algumas frações, de 0,11–19,56%, sendo este, provavelmente, atribuído a complexidade da amostra. Apesar deste fator, foi possível obter um LOQ na mesma ordem de grandeza que aqueles obtidos na literatura, de 0,05–0,07  $\mu\text{g g}^{-1}$ , utilizando o procedimento BCR.

## 7. REFERÊNCIAS

- [1] SPEIGHT, James G. **"The Chemistry and Technology of Petroleum"**. Boca Raton, FL: CRC Press, 2014.
- [2] ALMEIDA, Jorge. **"Introdução à Indústria do Petróleo"**. FURG – CTI. Rio Grande, 2006.
- [3] JAFARINEJAD, Shahryar. **"Petroleum Waste Treatment and Pollution Control"**. United Kingdom: Elsevier, 2016. 378 p.
- [4] ABDULREDHA, Murtada M.; HUSSIAN, Siti A.; ABDULLAH, Luqman C. **"Overview on petroleum emulsions, formation, influence and demulsification treatment techniques"**. Arabian Journal of Chemistry (2020) 13, 3403–3428
- [5] HU, Guangji; LI, Jianbing; ZENG, Guangming. **"Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review"**. Journal of Hazardous Materials 261 (2013) 470– 490.
- [6] EGAZAR'YANTS, S. V. et al. **"Oil Sludge Treatment Processes"**. Chemistry and Technology of Fuels and Oils, Vol. 51, No.5, November, 2015.
- [7] MATER, L. **"Proposal of a sequential treatment methodology for the safe reuse of oil sludge-contaminated soil"**. Journal of Hazardous Materials B136 (2006) 967–971.
- [8] AL-MUTARI, N.; BUFARSAN, A.; AL-RUKAIBI, F. **"Eco risk evaluation and treatability potential of soils contaminated with petroleum hydrocarbon-based fuels"**. Chemosphere 74 (2008) 142–148.
- [9] OOST, Ron. V. D.; BEYER, Jonny; VERMEULEN, Nico P.E. **"Fish bioaccumulation and biomarkers in environmental risk assessment: a review"**. Environmental Toxicology and Pharmacology 13 (2003) 57–149.

- [10] FU, Fenglian; WANG, Qi. **"Removal of heavy metal ions from waste waters: A review"**. Journal of Environmental Management 92 (2011) 407–418.
- [11] JINSHEG, Zhao; MINGHUA, Zhou. **"PERSPECTIVES ON RECENT DEVELOPMENT IN OILY SLUDGE TREATMENT"**. Oxidation Communications 38, No 4, 1813–1822 (2015).
- [12] ELEKTOROWICZ, M.; MUSLAR, Z. **"REMOVAL OF HEAVY METALS FROM OIL SLUDGE USING ION EXCHANGE TEXTILES"**. Environmental Technology, Vol. 29. pp 393-399.
- [13] CAUMETTE, Guilhem et al. **"Element speciation analysis of petroleum and related materials"**. J. Anal. At. Spectrom., 2009, 24, 263–276 | 263.
- [14] Gan et al. **"Experimental investigation on smoldering combustion for oil sludge treatment: Influence of key parameters and product analysis"**. Fuel Volume 316, 15 May 2022.
- [15] WILSCHEFSKI, Scott C.; BAXTER, Matthew R. **"Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects"**. Clin Biochem Rev 40 (3) 2019.
- [16] DE JESUS, Alexandre et al. **"Determination of mercury in naphtha and petroleum condensate by photochemical vapor generation atomic absorption spectrometry"** Microchemical Journal 110 (2013) 227–232.
- [17] YUN, Zhaojun et al. **"Evaluation of different extraction procedures for determination of organic Mercury species in petroleum by high performance liquid chromatography coupled with cold vapor atomic fluorescence spectrometry"**. Talanta 106 (2013) 60–65.

- [18] BLOON, Nicolas S. et al. **"Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils"**. *Analytica Chimica Acta* 479 (2003) 233–248.
- [19] KOČMAN, David; HORVAT, Milena; KOTNIK, Joze. **"Mercury fractionation in contaminated soils from the Idrija mercury mine region"**. *J. Environ. Monit.*, 2004, 6, 696–703.
- [20] PEREIRA, Letícia et al. **"Multivariate assessment of extraction conditions for the fractionation analysis of mercury in oily sludge samples using cold vapor atomic fluorescence spectrometry"**. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2019, 34, 1932.
- [21] KUMKRONG, Paramee et al. **"Determination of 27 metals in HISS-1, MESS-4 and PACS-3 marine sediment certified reference materials by the BCR sequential extraction"**. *Talanta* 221 (2021) 121543.
- [22] DONG, Haochen et al. **"Comparison of different sequential extraction procedures for mercury fractionation in polluted soils"**. *Environmental Science and Pollution Research* (2019) 26:9955–9965.
- [23] SAWAN, Simona et al. **"Metal and metal oxide nanoparticles in the voltammetric detection of heavy metals: A review"**. *Trends in Analytical Chemistry* 131 (2020) 116014.
- [24] CHEN, Shi-Hua et al. **"Electrochemical spectral methods for trace detection of heavy metals: A review"**. *Trends in Analytical Chemistry* 106 (2018) 139-150.
- [25] SKOOG, Douglas A. et al. **"Fundamentos de Química Analítica"**. 8 ed. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

[26] WYSOCKA, Irena. **"Determination of rare earth elements concentrations in natural waters – A review of ICP-MS measurement approaches"**. Talanta 221 (2021) 121636.

[27] WAN, Gan et al. **"Products distribution and hazardous elements migration during pyrolysis of oily sludge from the oil refining process"**. Chemosphere 288 (2022) 132524.

[28] YUAN, Chun-gang et al. **"Speciation of heavy metals in marine sediments from the East China Sea by ICP-MS with sequential extraction"**. Environment International 30 (2004) 769–783.

[29] SCHARF, Jaqueline da Silva et al. **"Eco-friendly ultrasound-assisted extraction method for determination of metals in oily sludges using inductively coupled plasma mass spectrometry"**. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY.

[30] MOOR, Cristoph; LYMBEROPOULOU, Theopisti; DIETRICH, Volker J. **"Determination of Heavy Metals in Soils, Sediments and Geological Materials by ICP-AES and ICP-MS"**. Mikrochim. Acta 136, 123±128 (2001).

[31] ORANI, Anna Maria et al. **"Trace elements contamination assessment in marine sediments from different regions of the Caribbean Sea"**. Journal of Hazardous Materials S0304-3894(20)30923-7.

[32] PEREIRA, Juliana S. F. et al. **"Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion"**. Microchemical Journal 96 (2010) 4–11.

[33] SUGIYAMA, I.; WILLIAM-JONES, A. E. **"An approach to determining nickel, vanadium and other metal concentrations in crude oil"**. Analytica Chimica Acta 1002 (2018) 18-25.

[34] DOS ANJOS, Shirlei L. et al. **"Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES"**. Talanta 178 (2018) 842–846.

[35] VICENTINO, Priscila O. **"Extraction induced by microemulsion breaking as a novel tool for the simultaneous determination of Cd, Mn, Pb and Sb in gasoline samples by ICP-MS and discrete sample introduction"**. Talanta 206 (2020) 120230.

[36] MORAJKAR, Pranay P. et al. **"Transmission of trace metals from fuels to soot particles: An ICP-MS and soot nanostructural disorder study using diesel and diesel/Karanja biodiesel blend"**. Fuel 280 (2020) 118631.

[37] U.S. EPA. 1996. **"Method 3050B: Acid Digestion of Sediments, Sludges, and Soils"**. Revision 2. Washington, DC.

[38] PERIN, G. et al. **"Heavy metal speciation in the sediments of northern Adriatic Sea. A new approach for environmental toxicity determination"**. Heavy metals in the environment, v. 2, n. 1, p. 454-456, 1985.

[39] TAVERNIERS, I., DE LOOSE, M., VAN BOCKSTAELE, E. **"Trends in quality in the analytical laboratory. II. Analytical method validation and quality assurance"**. TrAC-Trend Anal. Chem. 23, 535-552.

[40] ZOCHER, Anna-Lena et al. **"Assessing the bioavailability of dissolved rare earths and other trace elements: Digestion experiments with aquatic plant species Lemna minor ("duckweed" reference standard BCR-670) Anna-Lena"**. Applied Geochemistry 134 (2021) 105025.

[41] MARN, J.A; HERNANDEZ, T.; GARCIA, C. **"Bioremediation of oil refinery sludge by landfarming in semiarid conditions: Influence on soil microbial activity"**. Environmental Research 98 (2005) 185–195.

[42] DA ROCHA, Otidene Rossiter Sá et al. **"Oil sludge treatment by photocatalysis applying black and white light"**. Chemical Engineering Journal 157 (2010) 80–85.

[43] JI, Zehua et al. **"Fraction spatial distributions and ecological risk assessment of heavy metals in the sediments of Baiyangdian Lake"**. Ecotoxicology and Environmental Safety 174 (2019) 417–428.

---

Assinatura do(a) Aluno(a)

---

Assinatura do(a) Orientador(a)