



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E
GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE
CHUMBO E ESTRÔNCIO EM PETRÓLEO E DERIVADOS
COMO FERRAMENTA PARA O MONITORAMENTO
AMBIENTAL**

Dissertação apresentada por:

CRISTIANE SOUZA DE LIMA

Orientador: Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura

**BELÉM
2010**



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE
CHUMBO E ESTRÔNCIO EM PETRÓLEO E DERIVADOS
COMO FERRAMENTA PARA O MONITORAMENTO
AMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

CRISTIANE SOUZA DE LIMA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de **GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: 13/04/2010

Comitê de Dissertação:

Prof. CANDIDO AUGUSTO VELOSO MOURA
(Orientador-UFPA)

Prof. JEAN MICHEL LAFON
(Membro-UFPA)

Prof.ª SIMONE MARIA COSTA LIMA GIOIA
(Membro-USP)

A Deus, fundamento de todas as coisas.

Ao meus pais, Fernando e Rose pela dedicação,
amor e incentivo ao longo de minha jornada.

A meu amado avô, José Horácio Gomes de
Souza (*in memory*), por acreditar em mim,
antes que eu mesma acreditasse.

AGRADECIMENTOS

A conclusão desta dissertação, somente foi possível, devido à colaboração das instituições e pessoas, que contribuíram de uma maneira muito especial, as quais passo a agradecer-las abaixo:

A Deus, por tudo;

Ao meu orientador Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura, pelo seu apoio no decorrer deste trabalho e principalmente pela confiança em mim depositada.

Ao Instituto de Geociências e ao Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica - CPGG pelo apoio e pela utilização dos laboratórios.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado durante o curso.

Ao Pará-Iso pela utilização dos laboratórios e equipamentos.

A Rede GeoChronos pelo financiamento deste trabalho.

Ao Instituto Evandro Chagas pela análise de concentração das amostras.

Ao Prof. Dr. José Augusto Martins Corrêa pela colaboração e utilização do laboratório de análises químicas.

Ao Prof. Dr. Marco Antonio Galarza pela cooperação e pela análise das amostras.

Ao químico Natalino Valente Moreira de Siqueira pelo valioso auxílio laboratorial, em todo decorrer deste trabalho.

A Rosemary Monteiro e Adriana Santos pela prestimosa ajuda nos procedimentos laboratoriais.

A Simone Oliveira pelo auxílio com as análises de concentrações das amostras.

Aos queridos amigos do curso de mestrado, Patrícia Paranhos, Etiana Costa e Denys, pela amizade, companheirismo e por tornarem mais leve os momentos difíceis.

As queridas amigas, Aline Sardinha, Elanny Oliveira e Tcheylene Martins pela amizade e dedicação sempre a mim proferidas.

As estimadas Elma Costa, Silvia Negrão e Natália Fonseca pela amizade e estímulo.

Ao engenheiro Jorge Abilio Chaves por conceder sempre que necessária minha liberação do trabalho para finalizar este trabalho.

A Carla Oliveira pela ajuda nos momentos críticos.

A minha família pelo apoio e compreensão constate.

Enfim, agradeço a todos que direta e indiretamente ofereceram qualquer tipo de contribuição para conclusão desta dissertação.

“A coisa mais indispensável a um homem é reconhecer o uso que deve fazer do seu próprio conhecimento.”

(Platão)

RESUMO

O petróleo e seus derivados são vastamente utilizados nos dias atuais para as mais diversas atividades, entretanto, estas substâncias são também importantes fontes de poluição de compostos orgânicos nocivos aos seres vivos, e de introdução de metais pesados no meio ambiente. Dessa forma, o monitoramento de sedimentos, solos e águas naturais em áreas de processamento, armazenamento, manuseio e transporte de hidrocarbonetos deve ser constante para prevenir a contaminação ambiental decorrentes de pequenos vazamentos. Esse monitoramento é feito com a análise de substâncias orgânicas que são biodegradáveis. Alternativamente, ele pode ser realizado pela análise isotópica de metais presentes em pequenas quantidades nessas substâncias. Entretanto, a especificidade das técnicas analíticas envolvidas na extração de metais de substâncias orgânicas não incentiva o uso da composição isotópica de metais no monitoramento ambiental de hidrocarbonetos. Assim, neste trabalho aplicou-se procedimentos usuais na análise de materiais inorgânicos como rocha e solo na extração de metais em petróleo e derivados, com o objetivo de determinar a composição isotópica de chumbo e estrôncio nessas substâncias. As substâncias utilizadas nos procedimentos analíticos foram petróleo, gasolina, biodiesel, óleo lubrificante novo e óleo lubrificante usado. As duas últimas foram utilizadas para comparar eventuais mudanças na composição isotópica do chumbo e estrôncio após o seu uso em motores automotivos. Durante os procedimentos laboratoriais procurou-se encontrar as quantidades adequadas de cada tipo de amostra, para garantir a exatidão e precisão dos resultados analíticos. A implementação da metodologia de extração de metais de petróleo e derivados é o ponto central deste trabalho, onde procurou-se desenvolver um procedimento usando a infraestrutura laboratorial existente com segurança. Assim, o procedimento adotado envolveu a secagem das amostras, seguida de calcinação para eliminação de matéria orgânica; dissolução das amostras com ácidos inorgânicos; separação cromatográfica do chumbo e estrôncio utilizando resina específica de Sr (Sr.Spec); e determinação da composição isotópica de chumbo e estrôncio por espectrometria de massa. Após a realização de diversos ensaios verificou-se que as seguintes quantidades seriam adequadas para a análise isotópica de chumbo e estrôncio: petróleo (5 mL), gasolina (20 mL), biodiesel (20 mL), óleo lubrificante usado (5 mL), óleo lubrificante novo (30 mL). As composições isotópicas de chumbo e estrôncio variam dentro de um estreito limite para as substâncias estudadas. No caso do chumbo, com a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ apresentado os seguintes valores: petróleo (1,156), biodiesel (1,153), gasolina (1,136), óleo lubrificante novo (1,148) e o óleo lubrificante usado (1,138).

Para o estrôncio a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ apresentou os seguintes valores: petróleo (0,70795), biodiesel (0,70896), gasolina (0,70769), óleo lubrificante novo (0,70812) e óleo lubrificante usado (0,70762). Os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ do petróleo e derivados são semelhantes àquelas determinados na região metropolitana de Belém e atribuídos a fontes antropogênicas ($\sim 1,140$) e, bastante distintos dos valores encontrados para fontes geogênicas ($\sim 1,192$) nesta mesma região. Essas diferenças nos valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ tornam possível o uso da composição isotópica de chumbo para investigar eventual contribuição antropogênica em sedimentos e solos, proveniente do manuseio, armazenamento e transporte de petróleo e derivados. Por sua vez, a comparação da composição isotópica do estrôncio em petróleo e derivados com àquelas de água subterrâneas na região bragantina, no estado do Pará, por meio do parâmetro $\delta^{87}\text{Sr}(\text{‰})$ mostra valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ negativos para o petróleo e derivados, enquanto que para a água subterrânea eles são positivos. Considerando a significativa diferença apresentada nos valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ acredita-se que a composição isotópica do estrôncio pode ser empregada como uma ferramenta alternativa para o monitoramento de águas subterrâneas em áreas onde ocorre ou ocorreu o processamento, armazenamento e o manuseio de petróleo e derivados.

Palavras-chave: Geoquímica. Composição isotópica. Chumbo. Estrôncio. Petróleo e derivados.

ABSTRACT

Crude oil and its derivatives are widely used today in a large variety of activities. However, these substances are also important sources of pollution through organic compounds that are harmful to living organisms, and also introduce heavy metals into the environment. Therefore, it must have a continuous monitoring of sediments, soils and natural water in areas of processing, storage, handling and transport of hydrocarbons to prevent the contamination of the environment by small leaks. This monitoring may be carried out by the analysis of organic substances that are biodegradable. Alternatively, it can be achieved using the isotopic composition of metals present in small quantities in these substances. However, the particularities of the analytical techniques involved in the extraction of metals from organic substances do not encourage the use of the isotopic composition of metals for monitoring the environment for hydrocarbons. As a tentative to overcome this limitation, this dissertation applied the common procedures used in the analysis of inorganic materials such as rocks and soil, in the extraction of metals from crude oil and its derivatives, with an aim to determine the isotopic composition of lead and strontium in these substances. The substances used in the analytical procedure were crude oil, petrol (gasoline), biodiesel, new lubricating oil and used lubricating oil. The last two were used to compare possible changes in the isotopic composition of lead and strontium after the oil has been used in car engines. During the procedure it was found out the adequate quantities for each one of the used substances sample type, in order to guarantee the accuracy and precision of the analytical results. The implementation of the methodology of extractions of metals from crude oil and its derivatives is a central part of this study, and efforts were made to create a procedure using, safely, the existing laboratorial infrastructure. Thus, the procedure adopted involved drying the samples, followed by ashing to eliminate the organic material; dissolution of samples using inorganic acids; chromatographic separation of lead and strontium using specific Sr. Spec Resin; and identification of the isotopic composition of lead and strontium using mass spectrometry. After carrying out several tests it was verified that the following amounts would be adequate for the isotope analysis of lead and strontium: crude oil (5 mL), petrol (gasoline) (20 mL), biodiesel (20 mL), used lubricating oil (5 mL), new lubricating oil (30 mL). The isotopic compositions of lead and strontium vary within a narrow range for the studied substances. In the case of the lead, with the ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ showed the following amounts: crude oil (1.156), biodiesel (1.153), petrol (gasoline) (1.136), new lubricating oil (1.148), used lubricating oil (1.138). For the strontium the ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ showed the following amounts:

crude oil (0.70795), biodiesel (0.70896), petrol (gasoline) (0.70769), new lubricating oil (0.70812), used lubricating oil (0.70762). The values of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of the crude oil and its derivatives are similar to those found in the metropolitan area of Belém and related to anthropogenic sources (~ 1.140), and are quite different from the values found in geogenic sources (~ 1.192) in the same region. The difference in the value of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio make it possible to use the isotopic composition of lead to investigate the anthropogenic contributions in sediments and soils, originating from handling, storage and transport of crude oil and its derivatives. On the other hand, the comparison of the isotopic composition of strontium in crude oil and its derivatives with that of the groundwater in the Bragantina region, in the state of Pará, through the $\delta^{87}\text{Sr}(\text{‰})$ parameter shows negative values of $\delta^{87}\text{Sr}$ for crude oil and its derivatives, whilst for the groundwater the values are positive. Considering the significant difference observed in the values of $\delta^{87}\text{Sr}$, it is believed that the isotopic composition of strontium can be used as an alternative tool for monitoring of groundwater in areas where there is, or occurred, the processing, storage and handling of crude oil and its derivatives.

Keywords: Geochemistry. Isotopic composition. Lead. Strontium. Crude oil and derivatives.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Vazamento de combustível.....	6
Figura 2: Sintomas do saturnismo	8
Figura 3: Destiladores para purificação de ácidos.	29
Figura 4: Millipore para purificação de água	30
Figura 5: Secura do petróleo realizada em chapa aquecedora e bico de bunsen	34
Figura 6: Secura de gasolina em banho-maria.....	35
Figura 7: Separação cromatográfica de chumbo.....	44
Figura 8: Depósito da solução de chumbo	46
Figura 9: Espectrômetro de Massa.....	48
Figura 10: Diagrama das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para soluções calcinadas e não calcinadas.....	54
Figura 11: Diagrama das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para soluções calcinadas e não calcinadas.....	54
Figura 12: Diagrama das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para amostras de petróleo e derivados e amostras de áreas antropizadas na região metropolitana de Belém.	62
Figura 13: Diagrama das razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para amostras de petróleo e derivados e amostras de áreas antropizadas na região metropolitana de Belém.	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Tempo de vida média dos compostos do grupo BTEX	5
Tabela 2: Concentração de metais permissíveis em água para consumo	10
Tabela 3: Valores orientadores de contaminação para solos e para águas subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2001).....	12
Tabela 4: Teores de metais traços em combustíveis destilados	18
Tabela 5: concentração de metais pesados ($\mu\text{g/L}$) em óleos.	19
Tabela 6: Elementos encontrados no petróleo cru	22
Tabela 7: Resumo da metodologia aplicada à secura das amostras de petróleo e derivados.....	40
Tabela 8: Concentrações de chumbo e estrôncio em petróleo e derivados e as quantidades de amostra (mL) de chumbo e estrôncio (em nanograma) usadas para análise isotópica.	50
Tabela 9: Razões isotópicas do chumbo de solução pura deste elemento	52
Tabela 10: Razões isotópicas do estrôncio de solução pura deste elemento	55
Tabela 11: Razões isotópicas do chumbo em petróleo e derivados	56
Tabela 12: Razões isotópicas de estrôncio em amostras de petróleo e derivados	57

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA	iv
AGRADECIMENTOS	v
RESUMO	vii
ABSTRACT	ix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 O PETRÓLEO, SEUS DERIVADOS E OS PROBLEMAS AMBIENTAIS	4
3.1 A BIODEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO E DE SEUS DERIVADOS	4
3.2 A TOXICIDADE DOS COMPONENTES DO PETRÓLEO E DE SEUS DERIVADOS	5
3.3 OS METAIS PRESENTES EM AMBIENTES NATURAIS	9
3.4 APLICAÇÕES DOS ISÓTOPOS DE CHUMBO EM ESTUDOS AMBIENTAIS	13
3.5 METAIS NO PETRÓLEO E DERIVADOS.....	16
3.6 ESTUDOS DE METAIS EM DERIVADOS DE PETRÓLEO	18
3.7 ASPECTOS GERAIS DOS MATERIAIS (AMOSTRAS) UTILIZADOS.....	20
3.7.1 A combustão dos combustíveis líquidos	20
3.7.2 Petróleo	21
3.7.3 Óleo lubrificante	23
3.7.4 Gasolina	24
3.7.5 Óleo diesel	25
4 MATERIAIS, MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	26
4.1 LIMPEZA DO MATERIAL.....	26
4.1.1 Limpeza dos cadinhos de platina	26
4.1.2 Limpeza dos frascos para armazenar amostras	26
4.1.3 Limpeza dos saviillex® para chumbo	27
4.1.4 Limpeza dos saviillex® para estrôncio	27
4.1.5 Limpeza das ponteiras	28
4.1.6 Purificação dos ácidos	28
4.1.6.1 Ácido ortofosfórico (H ₃ PO ₄)	29
4.1.7 Purificação da Água	30
4.2 ANÁLISE ISOTÓPICA DE SOLUÇÕES PURAS DE CHUMBO E ESTRÔNCIO	31
4.3 SECAGEM E CALCINAÇÃO DE AMOSTRAS.....	32
4.3.1 Petróleo	32
4.3.2 Gasolina	34
4.3.3 Biodiesel	36
4.3.4 Óleo lubrificante novo	37
4.3.5 Óleo lubrificante usado	38
4.4 ABERTURA ÁCIDA.....	41
4.5 SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE TROCA IÔNICA	42
4.5.1 Colunas de separação	42
4.5.2 Resina específica de Sr	42

4.5.3 Procedimento separação cromatográfica	43
4.5.3.1 Procedimento de separação cromatográfica de chumbo	43
4.5.3.2 Procedimento de separação cromatográfica de estrôncio	44
4.6 DEPÓSITO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE ISOTÓPICA	45
4.6.1 Preparação de filamentos para análise espectrométrica	45
4.6.2 Depósito das amostras nos filamentos	46
4.6.2.1 Deposito da solução de chumbo	46
4.6.2.2 Deposito da solução de estrôncio	47
4.7 ESPECTRÔMETRIA DE MASSA	47
5 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS	49
5.1 INVESTIGAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO E ESTRÔNCIO EM PETRÓLEO E DERIVADOS	49
5.2 INVESTIGAÇÃO DO FRACIONAMENTO ISOTÓPICO DE CHUMBO E ESTRÔNCIO DURANTE A CALCINAÇÃO	51
5.3 COMPOSIÇÕES ISOTÓPICAS DE CHUMBO E ESTRÔNCIO EM PETRÓLEO E DERIVADOS	55
5.4 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS	57
5.4.1 Avaliação da metodologia adotada	57
5.4.2 Composição isotópica do chumbo	58
5.4.3 Composição isotópica do estrôncio	64
6 CONCLUSÕES	67
REFERÊNCIAS	69

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma das fontes de energia mais importantes atualmente, e é matéria estratégica e essencial para a vida humana do século XXI. Ele é uma fonte energética acumulada por sextilhões e sextilhões de organismos que sintetizaram a energia solar ao longo de milhões de anos (Restlé,1994). O petróleo tem presença importantíssima na industrialização da sociedade moderna, sendo utilizado nos mais diversos produtos, dos combustíveis a cosméticos (Picarelli, 2003).

O petróleo é uma mistura natural de hidrocarbonetos e heterocompostos, átomos de oxigênio, nitrogênio e enxofre (Restlé, 1994) e alguns metais, sendo, portanto, constituído de uma parte orgânica e outra inorgânica. A parte orgânica do petróleo com o tempo é oxidada (degradada) na natureza.

Os compostos BTEX (Benzeno, Tolueno, Etilbenzeno e Xilenos), os mais significativos presentes na parte orgânica do petróleo são tóxicos, entretanto, apesar da toxicidade, estes são decompostos pelos microorganismos dos ambientes desaparecendo paulatinamente. Porém, os constituintes inorgânicos, como os metais pesados, por exemplo, que apresentam toxicidade elevada, permanece no meio ambiente por um longo período de tempo, pois não se degradam. Além do mais, eles possuem a característica de bioacumular nos organismos dos seres vivos, e podem causar sérias doenças a estes que podem culminar com a morte. Alguns desses metais, como o chumbo, o cromo e o cobre, por exemplo, mesmo em concentrações extremamente pequenas são bastante tóxicos aos organismos dos seres vivos.

Derrames ou vazamentos de petróleo e de seus derivados são conseqüências de fatores diversos, como simples acidentes, imprudência no transporte e falta de manutenção nos tanques de armazenamento. No Brasil nos anos 70 e 80, houve um considerável aumento na frota de veículos e, conseqüentemente, no consumo de combustível, o que ocasionou a abertura de muitos postos de gasolina, que até hoje estão em funcionamento. Com a idade avançada dos tanques e a falta de manutenção, algum combustível acaba sendo introduzido no solo por fissuras e buracos causados por corrosão, podendo atingir o aquífero freático. Para se ter uma idéia da grandeza do problema, a Agência de Proteção Ambiental Norte Americana (EPA), estima que 30% dos TAS (tanques de armazenamento subterrâneo), nos Estados Unidos estejam com problemas de vazamento (Silva, 2002). Este aumento repentino no

número de vazamento nos tanques de gasolina está relacionado ao final da vida útil dos tanques, que é de aproximadamente 25 anos (Corseuil & Alvarez, 1996).

Os metais pesados, que se incorporam ao petróleo de diferentes formas, têm a rocha geradora do petróleo como principal fonte. Além do mais, compostos metálicos podem ser adicionados aos derivados de petróleo para melhorar sua eficiência. Segundo Rocha (1973), os motores a explosão modernos, dotados de alta razão de compressão, oferecem melhores rendimentos quando trabalham com gasolina de elevada octanagem. Um dos processos para se conseguir a elevação das octanas consiste em adicionar à gasolina uma substância conhecida como "antidetonante". Segundo o mesmo autor, o chumbo-tetraetila é o que apresenta maior eficiência. No Brasil, o chumbo-tetraetila deixou de ser adicionado à gasolina em 1989, sendo que o Brasil foi um dos primeiros países a adotarem esta medida (Petrobras, 2003). Metais pesados são também incorporados em óleos lubrificantes que estão em contato direto com as partes metálicas do motor. O descarte inadequado deste óleo nas garagens e oficinas de manutenção introduz os metais no meio ambiente.

Os metais ficam adsorvidos nos sedimentos argilosos e podem ser lentamente liberados para os aquíferos no processo de infiltração das águas pluviais. Portanto, estudos enfocados no monitoramento da dispersão de metais pesados, associados a petróleo e derivados, nos solos e águas de sub-superfície, são de grande relevância, em função dos danos que os metais podem causar à saúde dos seres vivos e ao meio ambiente. O monitoramento de contaminação por derivados de petróleo pode ser feito através de análises de elementos orgânicos (como os do grupo BTEX), análise química de metais ou análise isotópica. Deve-se ressaltar que os métodos isotópicos utilizados neste trabalho apresentam resultados com elevada precisão e rapidez, podendo detectar a presença de poluentes bem antes que os mesmos venham a alterar o meio ambiente.

O monitoramento da dispersão de metais no solo pode ser realizado utilizando isótopos de chumbo uma vez que as mudanças na composição isotópica deste metal são mais sensíveis que as mudanças na concentração dos metais no meio ambiente (Moura et al, 2004). Da mesma forma, a composição isotópica do estrôncio em águas naturais é igualmente sensível a contribuições de diferentes fontes geogênicas ou antropogênicas. Assim, neste trabalho, pretende-se implementar a análise isotópica de chumbo e estrôncio em petróleo e derivados visando a sua utilização como uma ferramenta de monitoramento de fonte poluentes, considerando a dispersão de metais no meio ambiente.

2 OBJETIVOS

Os metais estão presentes no meio ambiente de forma natural, ou seja, os solos e águas, por exemplo, contém certas quantidades de metais; entretanto, quando os metais são introduzidos no ambiente por ações externas, podem vir a prejudicar ou alterar a qualidade dos locais (água, solo e ar), nos quais foram descartados. Por este motivo, o monitoramento da dispersão ambiental dos metais pesados introduzidos no meio ambiente por derrames e vazamentos de petróleo e derivados é de grande importância.

Uma forma eficiente de monitoramento da dispersão de metais no ambiente é utilizar os isótopos de alguns destes metais pesados para identificar contribuições antropogênicas e geogênicas. Dessa forma, este trabalho tem como objetivo a implementação de métodos de análise isotópica de chumbo e estrôncio em petróleo e derivados, por espectrometria de massa, visando sua utilização como ferramenta no monitoramento da dispersão de metais no meio ambiente relacionados com o vazamento e derrames de petróleo e derivados.

Assim os objetivos específicos aqui propostos são: 1) a implementação de técnicas de abertura e extração de metais (chumbo e estrôncio) em petróleo e derivados (combustíveis e óleos lubrificantes), 2) determinar a quantidade adequada de cada material para análise de chumbo e estrôncio por espectrometria de massa, 3) determinar a composição isotópica de chumbo e estrôncio em petróleo e derivados por espectrometria de massa, 4) investigar a mudança da composição isotópica do chumbo em óleo lubrificante após este ter sido utilizado em motor automotivo.

3 O PETRÓLEO, SEUS DERIVADOS E OS PROBLEMAS AMBIENTAIS

3.1 A BIODEGRADAÇÃO DO PETRÓLEO E DE SEUS DERIVADOS

O ambiente natural pode assimilar uma boa parte dos rejeitos que nele são despejados, desde que esses rejeitos possam ser degradados por microorganismos e que suas quantidades não superem o grau de autodepuração do ambiente.

O Petróleo possui componentes que passam por esse processo denominado de biodegradação, ou seja, são assimilados por microorganismos dos ambientes. Os compostos monoaromáticos do petróleo, constituídos por benzeno, tolueno, etilbenzeno e xilenos, conhecidos como BTEX, são os que apresentam maior toxicidade. Essas substâncias são comprovadamente tóxicas, podendo causar danos ao meio ambiente e à saúde do ser humano, porém, os períodos de degradação desses compostos não são elevados, o que torna-os inertes depois de um certo tempo.

No Brasil são utilizadas substâncias que aumentam a eficiência das octanas. Entre essas substâncias a mais utilizada é o etanol, que é usado nos combustíveis em uma porcentagem média de 20 a 26%. Esta substância apresenta tempo de vida média em torno de quatro meses, e retarda a degradação dos compostos BTEX, tornando-os mais resistentes a biodegradação.

Um experimento controlado vem sendo realizado na Fazenda Experimental da UFSC (Universidade Federal de Santa Catarina), em Florianópolis desde 1998, quando cem litros de gasolina comercial, contendo 24% de etanol, foram derramados no solo ao nível superior do aquífero freático. O monitoramento é feito com 45 poços de onde são coletadas amostras a 1; 2; 2,5; 3,5 e 4,5 metros de profundidade, para posterior análise em laboratório da concentração de contaminantes e dos parâmetros biogeoquímicos. Neste experimento foram detectados os tempos de vida média dos compostos do grupo BTEX e demonstrado que estes compostos são degradados com o tempo, por microorganismos (Tabela 1).

Tabela 1: Tempo de vida média dos compostos do grupo BTEX

BTEX	Tempo de Vida Média
Benzeno	11 meses
Tolueno	19 meses
Etilbenzeno	49 meses
Xilenos	46 meses

Fonte: Malamud et al. (2005).

3.2 A TOXICIDADE DOS COMPONENTES DO PETRÓLEO E DE SEUS DERIVADOS

Dos milhares de hidrocarbonetos individuais que compõem o petróleo somente 250 são atualmente identificados. Desses, 95 têm valores de toxicidade conhecidos (Franken. et al, 1999). Além de hidrocarbonetos estão presentes no petróleo outros elementos como o nitrogênio, o fósforo, o enxofre e os metais pesados.

Os valores máximos permitidos para os diferentes hidrocarbonetos monoaromáticos do grupo BTEX, de acordo com o estabelecido pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (MS, 2004) em águas destinadas ao consumo humano, são de 5 µg/L para o benzeno, 170 µg/L para o tolueno, 200 µg/L para o etilbenzeno e 300 µg/L para o xileno.

Esses compostos são poderosos depressores do sistema nervoso central, apresentando toxicidade crônica, mesmo em pequenas concentrações (da ordem de µg/L). Contudo, esses poluentes são biodegradados por bactérias no meio ambiente, e desaparecem com o tempo. A parte inorgânica, por sua vez, é composta por metais que não são degradáveis no meio ambiente, e podem causar alterações ambientais, e afetar à saúde dos seres vivos, que estejam em contato com a água ou solo onde estes metais estiverem presentes. A figura 1 demonstra como o combustível a partir de vazamentos pode atingir o solo e posteriormente o aquífero freático.

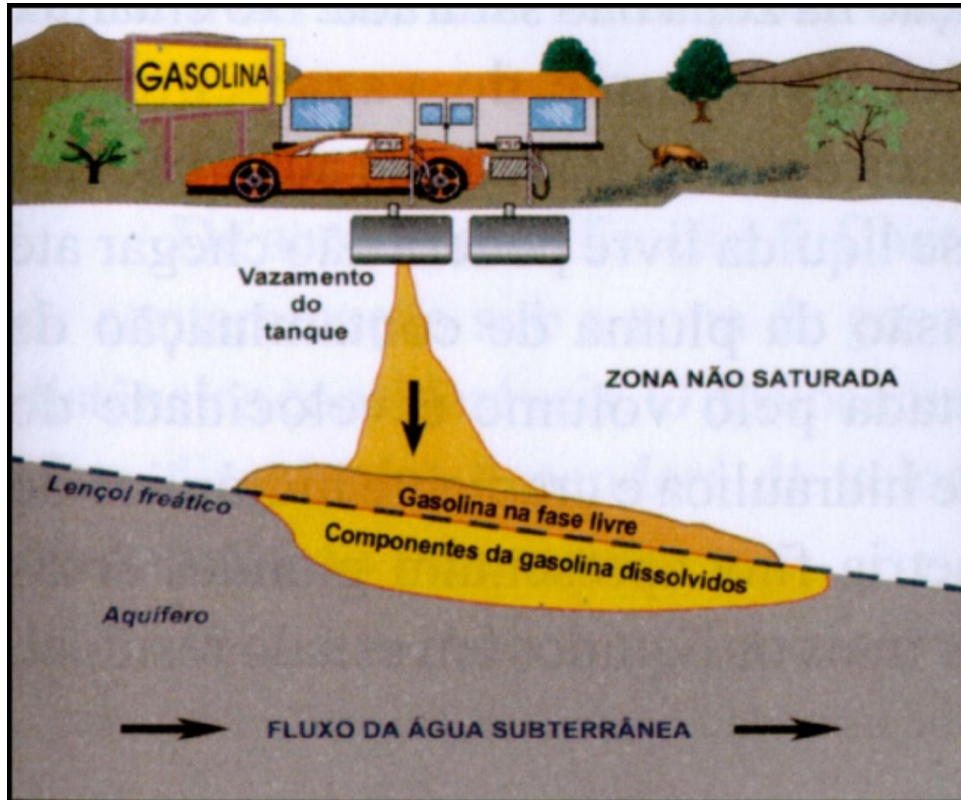


Figura 1: Vazamento de combustível

Fonte: Siqueira et al. (2002), modificado de Freeze & Cherry (1979)

O benzeno é reconhecidamente o mais tóxico de todos os BTEX. Trata-se de uma substância comprovadamente carcinogênica (podendo causar leucemia, ou seja, câncer dos tecidos que formam os linfócitos do sangue), se ingerida, mesmo em baixas concentrações durante períodos não muito longos de tempo. Uma exposição aguda (altas concentrações em curtos períodos) por inalação ou ingestão pode causar até mesmo a morte de uma pessoa.

Enquanto o padrão de potabilidade em águas do benzeno estabelecido pelo Ministério da Saúde é de 5 $\mu\text{g/L}$, sua concentração dissolvida na água em contato com gasolina pode chegar a 300.000 $\mu\text{g/L}$ (Mendes, 1993; Oliveira & Loureiro, 1998).

A presença de substâncias tóxicas como os compostos BTEX no ambiente causam impactos nas várias formas de vida e na saúde dos organismos que nele vivem. Esses impactos podem se traduzir em efeitos tóxicos agudos ou crônicos provocados no ambiente e nos seres humanos por substâncias contaminantes (Rodrigues, 2001).

Alguns metais mesmo que em concentrações extremamente pequenas, são danosos ao meio ambiente e ao ser humano, pois estes possuem a característica de bioacumular, onde estão inseridos. Os metais pesados têm alta toxicidade e podem causar doenças graves que, eventualmente, culminam com a morte do indivíduo. O chumbo, por exemplo, tem fixado o valor máximo permissível de 10 µg/L para água destinada ao consumo humano, pela Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (MS,2004), mesmo valor adotado nos Estados Unidos. Ele é altamente tóxico e pode causar uma doença conhecida como "saturnismo", cujos efeitos são apresentados na figura 2 (Speight, 2000).

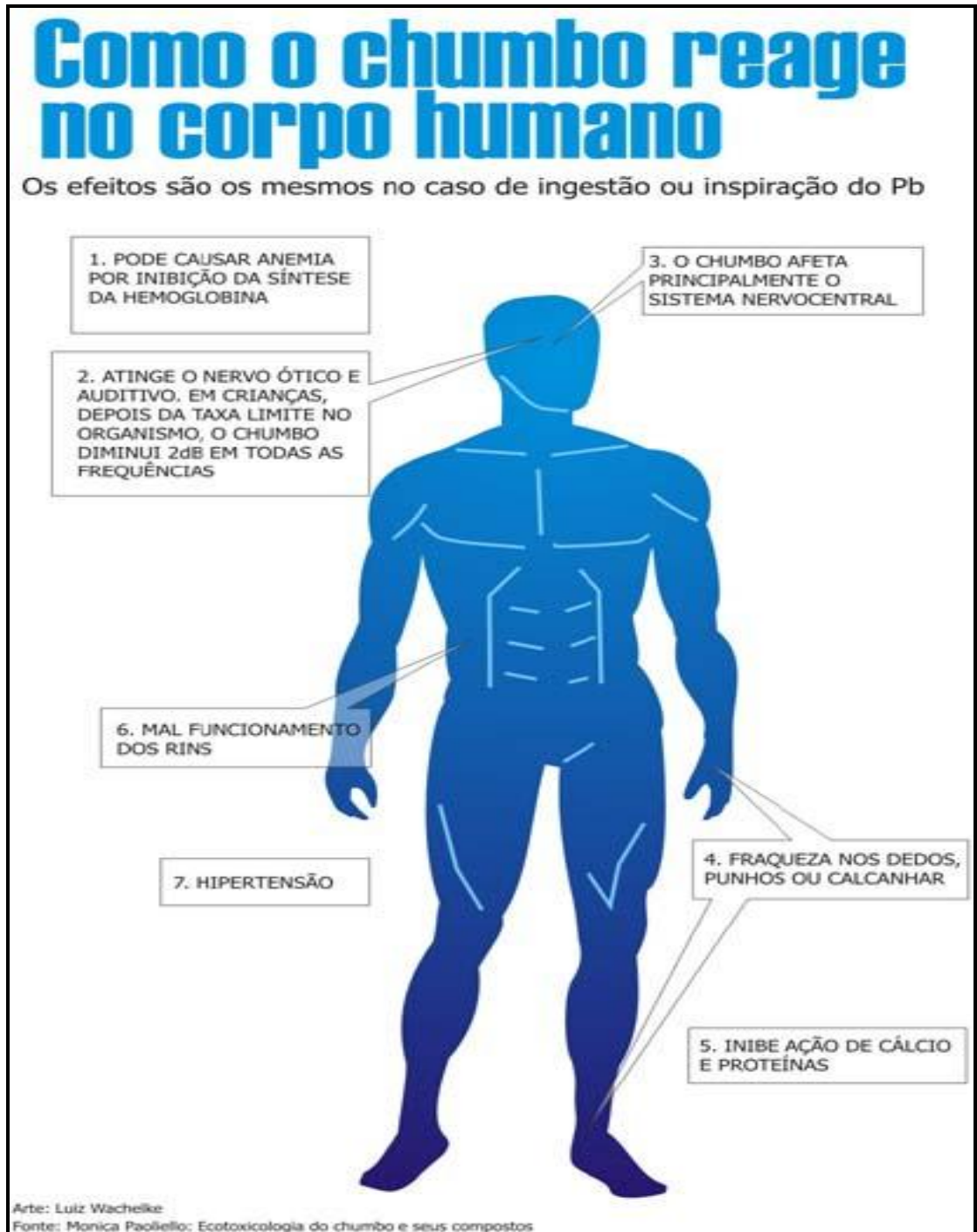


Figura 2: Sintomas do saturnismo
Fonte: Metais Pesados (Speight, 2000)

O chumbo pode ser considerado o metal que mais causa intoxicações humanas, acidentais ou ocupacionais, que recebem a denominação de saturnismo. Os principais sintomas agudos são: dores abdominais intensas, constipação, diarreia, náuseas, vômitos, anemia, perda do apetite, gengivite, apresenta linha verde-escuro na gengiva, fraqueza

muscular, rigidez, encefalopatias, retardamento mental, e, em crianças, distúrbios na aprendizagem (Amigo, 1998).

Os metais pesados são encontrados no petróleo e derivados em concentrações que variam de ppb até ppm. Esses metais incluem entre outros, níquel, cromo, cádmio, vanádio, chumbo, manganês, ferro e berílio. Os teores encontrados de alguns desses metais variam de acordo com o tipo de petróleo. Segundo Speight (2000) os teores de níquel em média variam de 20 a 100 $\mu\text{g/L}$, os teores de ferro de 150 a 1000 $\mu\text{g/L}$ e o de vanádio de 50 a 250 $\mu\text{g/L}$.

3.3 OS METAIS PRESENTES EM AMBIENTES NATURAIS

Os metais no ambiente são originados primariamente das rochas por meio dos processos que deram origem ao solo. Estudos têm demonstrado que existe uma grande correlação entre a quantidade de metais nas rochas e nos solos que se originaram a partir do intemperismo (Matos et al, 1995). No entanto, pequenas adições de metais pesados, devido à ação antropogênica, podem levar a alterações nos teores desses elementos nos solos. Essas variações nos teores originais são suficientes para a contaminação dos recursos naturais. Kabata & Pendias (1985) demonstraram que o aumento dos teores de metais nos solos vem crescendo junto com as atividades agrícolas e industriais.

Os metais pesados quando são incorporados a um ambiente qualquer permanecem aí por um longo período de tempo. Segundo Picarelli (2003), os metais acumulados nos solos são exauridos lentamente e são mais persistentes no meio do que outros elementos presentes na natureza. A diminuição da concentração de metais no ambiente acontece de forma muito lenta e se dá principalmente pelo processo erosivo, lixiviação e absorção das plantas passando para a cadeia alimentar (Kabata & Pendias, 1985).

Hartikainen & Kerko (2009), em seu trabalho de investigação de perfis de solos na Finlândia, encontraram uma estimativa média da taxa de migração de chumbo no solo de aproximadamente 2 a 3 mm ao ano. Para solos de florestas européias, Dörr & Münnich (1991) relataram que a velocidade de migração do chumbo atmosférico em horizontes superficiais variou de 0,35 a 1,6 mm por ano. A taxa de migração de chumbo no meio ambiente é um importante fator para se conhecer a velocidade de deslocamento deste poluente no meio no qual está inserido. Erel (1998), em seu estudo realizado em solos de Israel encontrou uma taxa

de migração para o chumbo de 5 mm ao ano e o tempo de permanência deste elemento no solo variando de 100 a 200 anos.

A chegada de metais pesados à água gera uma das piores situações, pois em concentrações elevadas, eles podem ser letais à saúde do ser humano. A Portaria 518/2004 do Ministério da Saúde (MS, 2004) determina valores permissíveis para alguns metais pesados, em águas destinadas ao consumo humano (Tabela 2).

Tabela 2: Concentração de metais permissíveis em água para consumo

Metais Pesados	Concentrações
Chumbo	0,01 mg/L
Bário	0,7 mg/L
Cádmio	0,005 mg/L
Arsênio	0,01 mg/L
Selênio	0,01 mg/L
Cromo hexavalente	0,05 mg/L
Mercúrio	0,001 mg/L

Fonte: (Ministério da Saúde, 2004)

O teor de chumbo nos solos é originado da rocha de mãe, porém as contaminações com esse metal normalmente ocorrem nos horizontes superficiais, devido a sua pequena mobilidade nos solos (Picarelli, 2003).

O chumbo é considerado dentre os metais pesados um dos menos móveis (Kabata-Pendias et al, 1985). Segundo os mesmos autores, a matéria orgânica pode ser considerada como um importante sorvedor do chumbo em solos contaminados, e a elevação de pH causa sua precipitação e a formação de complexos-orgânicos, retendo-os. Os óxidos metálicos, goetita e hematita, podem absorver fortemente o chumbo, tornando-o de muito baixa mobilidade (Meurer, 2000). A avaliação do chumbo é importante, pois danos podem ser causados pela inalação ou por sua inserção na cadeia alimentar (Casarini et al, 2001).

O chumbo é principalmente associado às argilas, óxidos de manganês, ferro e alumínio, além da matéria orgânica, considerados como importantes sorvedores do chumbo adicionado aos solos, a partir de fontes contaminantes.

Os óxidos metálicos podem adsorver fortemente os metais pesados, os óxidos de ferro, por exemplo, goetita e hematita têm preferência de adsorção na seguinte ordem: Cu>Pb>Cd>Co>Ni>Mn. A adsorção pelos óxidos metálicos tem interferência principalmente na mobilidade dos íons, como, por exemplo, o chumbo e cromo III. A complexação dos cátions pela matéria orgânica afeta a mobilidade dos cátions, e isso está ligado a sua estabilidade e solubilidade dos complexos formados (Meurer, 2000).

A tabela 3 mostra valores orientadores de contaminação para os teores de metais nos solos e águas subterrâneas do estado de São Paulo (CETESB, 2001). Estes valores têm sido empregados como referência uma vez que no Brasil, são raros os estudos dessa natureza, principalmente relacionados aos metais presentes no solo.

Tabela 3: Valores orientadores de contaminação para solos e para águas subterrâneas no Estado de São Paulo (CETESB, 2001).

Substância	Solos ($\mu\text{g/L}$)					Águas Subterrânea ($\mu\text{g/L}$)
	Referência	Alerta	Intervenção			Intervenção
			Agrícola	Residencial	Industrial	
Alumínio	-	-	-	-	-	200
Antimônio	<0,5	2,0	5,0	10,0	25	5
Arsênio	3,50	15	25	50	100	10
Bário	75	150	300	400	700	700
Cádmio	<0,5	3	10	15	40	5
Chumbo	17	100	200	350	1200	10
Cobalto	13	25	40	80	100	30
Cobre	35	60	100	500	700	2000
Cromo	40	75	300	700	1000	50
Ferro	-	-	-	-	-	300
Manganês	-	-	-	-	-	100
Mercúrio	0,05	0,5	2,5	5	25	1
Molibdênio	<25	30	50	100	120	250
Níquel	13	30	50	200	300	50
Prata	0,25	2	25	50	100	50
Selênio	0,25	5	-	-	-	10
Vanádio	275	-	-	-	-	-
Zinco	60	300	500	1000	1500	5000

Fonte: (CETESB, 2001)

Variações na ocorrência de metais ao longo do perfil do solo é uma consequência natural do processo de formação do solo e do intemperismo. Assim, a distribuição desses elementos ao longo do perfil do solo depende do mecanismo de dispersão, do comportamento de cada metal e, obviamente, do tipo de solo (Rose et al, 1979).

3.4 APLICAÇÕES DOS ISÓTOPOS DE CHUMBO EM ESTUDOS AMBIENTAIS

A constituição isotópica de muitas espécies químicas vem sendo estudada para determinação da origem desta espécie ou sua mistura em ambientes naturais, um elemento que tem sua constituição isotópica altamente definida é o chumbo, entretanto, muitos outros elementos também são estudados.

Os isótopos do chumbo são usados pelos geoquímicos para a datação de minerais e para prospecção geológica. Neste caso a abundância dos isótopos uranogênicos (formados pela cadeia de desintegração do urânio) ou toriogênico (originado pela desintegração do tório) é determinada, podendo-se identificar os isótopos chumbo-206, chumbo-207 e chumbo-208. O teor de chumbo-204 é fixado pela quantidade originalmente presente de chumbo na rocha, mas os teores de chumbo-206, chumbo-207 e chumbo-208 variam de acordo com o teor original em subsequente decaimento radioativo de urânio-238, urânio-235 e tório-232, respectivamente.

Uma das aplicações relevantes do chumbo é na identificação de projéteis. A origem de um projétil como uma bala de revólver, pode ser identificada pela determinação da composição isotópica do chumbo, neste caso, chumbo-208 (Ferreira, 2008). Este tipo de análise é muito útil nos processos forenses para se conhecer a origem da munição. Considerando-se a variação isotópica do chumbo no mineral, pode-se esperar alguma variação do chumbo presente numa munição, a qual depende do fabricante ou do país de origem (Ferreira, 2008). Assim, examinando-se várias munições é possível observar as diferentes composições isotópicas, por análises feitas por espectrometria de massa.

No meio ambiente os isótopos de chumbo podem ser utilizados como traçadores de fonte de contaminação deste metal, pois as mudanças nas razões isotópicas variam em função da mistura de chumbo provenientes de outras fontes (Gaudette, 1999). O valor da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ no meio ambiente reflete a mistura do chumbo presente na atmosfera, na crosta terrestre, como também do chumbo emitido pela atividade industrial (Erel & Paterson, 1994).

Como já mencionado esta diferenciação é feita em virtude da composição isotópica do chumbo de diferentes depósitos minerais, que apresentam razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ característica do seu ambiente de origem e de sua época de formação (Erel & Paterson, 1994), pois mesmo sendo manufaturado pela indústria, a sua composição isotópica não é alterada. Como a

maioria dessas indústrias de beneficiamento utiliza minério de um depósito específico, a assinatura isotópica do minério é reconhecida através do controle de qualidade que é realizado na matéria prima.

Trabalhos realizados a partir da década de 1960 mostraram que o chumbo, disperso no ambiente por extração e beneficiamento de minério, combustão de gasolina e carvão, emissões industriais e incinerações, possui as características isotópicas do minério ou fonte de onde ele foi derivado (Niagru, 1989). Considera-se que a composição isotópica de chumbo (assinatura) não é afetada por processos físicos ou químicos (Doe, 1970; Bollhöfer et al, 1999).

Segundo alguns autores, o tempo de permanência do chumbo em suspensão é de no máximo duas semanas, o que permite uma correlação temporal entre a produção dos poluentes e registro sedimentar contemporâneo. Este tipo de estudo pode ser realizado através da coleta direta de aerossóis ou de água de chuva (Luck & Othman, 2002).

No Brasil, vários trabalhos sobre a composição isotópica de chumbo na atmosfera foram reportados. Aily (2001) apresentou dados de isótopos de chumbo em aerossóis coletados em um período de alguns dias, durante 12 meses, complementadas por análises de água de chuva, gasolina, álcool e poeira de rua. Nesse trabalho, foram identificadas fontes antropogênicas, que foram interpretadas como resíduos industriais e da queima de combustíveis, e ainda as fontes naturais provenientes do embasamento rochoso regional, entretanto, com pouca influência no total.

Outro trabalho relativo à composição isotópica de chumbo em aerossóis foi reportado por Bollhöfer et al. (1999), onde foram coletadas amostras de aerossóis nas cidades de São Paulo, Rio de Janeiro, Buenos Aires (Argentina) e Santiago (Chile), entre outras no Hemisfério Sul.

A determinação da composição isotópica de chumbo foi utilizada também por Gioia (2004), para o monitoramento de aerossóis e caracterização das fontes antrópicas, utilizando a assinatura isotópica de chumbo. O principal objetivo deste estudo foi o de identificar as principais fontes poluentes relativas ao chumbo. A composição isotópica de chumbo nos aerossóis da área urbana, mostraram razões $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ e $^{208}\text{Pb}/^{206}\text{Pb}$ variando de 1,1219 a 1,2062 e 2,0094 a 2,1337, respectivamente.

Estudos da composição isotópica de chumbo foram realizados por Moraes et al. (2004), relativos a contaminação por chumbo em sedimentos fluviais no Vale do Rio Ribeira de Iguape, nas proximidades dos depósitos de chumbo de Panelas. Moura et al. (2004), realizou estudos em sedimentos de rios e lagos na região metropolitana de Belém (PA).

O estudo realizado por Carvalho (2001) no lago Água Preta, manancial que abastece parte da cidade de Belém-Pa, teve como objetivo determinar o registro histórico da composição isotópica de chumbo e da concentração de metais pesados em testemunhos de sedimentos deste lago. Segundo a autora, a coluna de sedimentos ali depositada preserva sua história de sedimentação, desde a constituição artificial do lago até os dias atuais, tornando possível, desta forma, resgatar a contribuição antropogênica ao longo de sua existência. A variação da razão isotópica de chumbo $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, encontrada nos sedimentos de fundo do lago Água Preta, situaram-se entre 1,166 e 1,194.

Diversos estudos realizados em distintas partes do mundo mostram a utilização dos isótopos em determinações de trabalhos relativos ao meio ambiente. Erel et al. (1997), realizaram estudos da composição isotópica de chumbo em aerossóis e solos de Israel, com o intuito de caracterizar as fontes de chumbo antrópicas da região, a composição isotópica de chumbo natural das rochas, além de determinar as taxas de migração do chumbo nos solos antropogenizados.

Estudos desempenhados por Erel (1998), em solos de Israel sobre a composição isotópica de chumbo obtidas em amostras de solo, foram utilizados para determinar as taxas e mecanismos de migração de chumbo de origem antropogênica no solo. A composição isotópica de chumbo proveniente de aerossóis enriquecidos principalmente pelo chumbo relativo à gasolina, também foram estudados, para correlacionar a introdução e migração do chumbo a partir desses aerossóis no solo e então determinar a velocidade de infiltração do chumbo no solo que é de aproximadamente 5 mm ao ano.

Estudos realizados por Erel et al. (2001), reportam as concentrações e composições isotópicas de chumbo nos sedimentos do Mar da Galiléia (Lago Kineret), onde foram estudados os sedimentos depositados desde de 1900 até a época de realização da investigação, os resultados mostraram que na época que abrange o início do período de deposição do estudo, o chumbo era de origem natural e ao longo do tempo quando o entorno do lago começou a ser ocupado esta configuração começou a ser alterada mostrando a introdução de

chumbo antropogênico ao ambiente, atualmente as fontes de contribuição de chumbo identificadas são relativas ao intemperismo de basalto da Galiléia Oriental e das Colinas de Golã, e relativa as fontes antrópicas que está afetando a camada a partir de 30 a 40 cm de profundidade dos sedimentos do lago.

Emmanuel & Erel (2002), investigaram as concentrações e composições isotópicas de chumbo em diferentes frações químicas de solo da Floresta Checa, e encontraram nos solos profundos o chumbo associado aos minerais de silicatos e óxidos de ferro, o que reflete chumbo natural, no solo superficial o chumbo está associado à matéria orgânica da superfície, o que reflete deposição de chumbo antropogênico, a partir deste estudo foi possível identificar as misturas do chumbo natural e antropogênico nos diferentes níveis de solo.

Estes trabalhos demonstram o crescente interesse em estudos relacionados à constituição isotópica de metais como uma importante ferramenta no monitoramento ambiental.

3.5 METAIS NO PETRÓLEO E DERIVADOS

Os constituintes metálicos são encontrados em vários óleos crus e suas concentrações devem ser reduzidas antes da conversão do óleo em combustíveis de transporte, pois à presença de metais como o níquel e o vanádio causam problemas como o envenenamento (metais que se depositam no catalisador, causando saturação) dos catalisadores usados para remover enxofre e nitrogênio, além de outros processos, como o craqueamento catalítico (Speight, 2000). Pereira & Alves, descrevem o craqueamento catalítico, como um processo de refino utilizado para aumentar a produção de gasolina e GLP de uma refinaria através da conversão de frações pesadas, provenientes da destilação do petróleo (gasóleo e resíduos), em frações mais leves.

Os petróleos com os maiores teores de enxofre e asfaltenos apresentam maiores concentrações de metais (Tonietto, 1995; Santos, 2000a e Reyes, 2003). Esses petróleos são classificados como sendo petróleos ácidos, conforme o American Petroleum Institute (API), por apresentarem 2,5% de enxofre na sua composição (Pedrozo et al, 2002).

Os metais de maior relevância no petróleo são: ferro, níquel, cobre e vanádio, mas somente uma fração dos metais encontrados nos destilados provém de petróleo.

Normalmente, no refino do petróleo, traços metálicos não poderiam estar presentes, mas alguns deles podem ser adicionados como catalisadores, anticorrosivos ou dispersantes, como é o caso do chumbo, bário, cálcio e outros metais. Os metais cuja presença não está ligada a nenhuma, das formas mencionadas podem ter sua origem durante o uso, na contaminação por recipiente, pelo ar ou pelos líquidos refrigeradores usados nas máquinas (Santos, 2000a).

A presença de metais em óleo lubrificante é atribuída ao desgaste mecânico dos componentes metálicos, presentes na composição do maquinário, como ferro, por exemplo, corrosão química oxidativa, contaminação externa, e incorporação de elemento como aditivos para regular a cor, fluidez, capacidade de antidesgaste e melhorar propriedades anticorrosivas e antioxidantes (Amorim et al, 2006).

Metais como cobre, ferro, níquel e chumbo dificultam o armazenamento dos produtos, pois são alguns dos principais constituintes dos tanques para estocagem de combustíveis (Carvalho et al, 2007). Estes metais podem potencializar reações indesejáveis, como a oxidação em presença do ar e do calor, formando um material resinoso chamado goma (Campos & Leontsinis, 1990). O produto (goma) obtido no estágio inicial pode permanecer em solução, havendo precipitação devido a novas reações químicas. Segundo Carvalho et al. (2007) na reação para a formação da goma, o oxigênio “ataca” a ligação dupla da cadeia insaturada de componentes presentes na gasolina, resultando em espécies radiculares, que por sua vez reagem com outros hidrocarbonetos.

Alguns compostos presentes nos combustíveis, tais como, pirróis, mercaptanas e ácidos naftênicos, agem como indicadores de reações de oxidação. Estes compostos reagem com metais (Cu, Fe, Pb, Zn, etc.) permitindo sua solubilização, o que facilita a ação catalítica dos metais nas reações de oxidação, principalmente em altas temperaturas (Reyes, 2003).

O estudo da quantidade de metais pesados presente nos produtos derivados a partir do petróleo serve para avaliar, quanto desses metais será lançado na atmosfera pelo seu uso como combustíveis. Tais efeitos podem ser bastante danosos ao meio ambiente (Santos, 2000a).

A tabela 4 apresenta as faixas de concentração de alguns metais encontrados em três frações de destilados do petróleo.

Tabela 4: Teores de metais traços em combustíveis destilados

COMBUSTÍVEL	Vanádio (V) ppm	Chumbo (Pb) ppm	Cobre (Cu) ppm
Querosene	0,0 – 3,0	0,0 – 3,0	0,0 – 4,0
QAV (Querosene de Aviação)	< 0,01 – 0,05	< 0,05 – 2,0	< 0,01 – 0,1
Óleo Diesel	< 0,01 – 0,5	< 0,01 – 5,0	< 0,05 – 1,0

Fonte: (Reyes, 2003)

Metais também são encontrados na maioria dos petróleos em concentrações que vão de ppb a ppm. Como no petróleo os metais se apresentam na forma de sais inorgânicos, estes são facilmente removidos através do processo de dessalgação do petróleo. Os compostos em suspensão coloidal tendem a se concentrar nas frações mais pesadas do petróleo (Tonietto, 1995; Santos, 2000a e Reyes, 2003).

Quanto a sua aparência, o petróleo pode variar de líquido completamente fluido de cor amarelo-palha até material pastoso ou semi-sólido de cor preta (Correa, 1989) esta variação pode depender do tipo de formação geológica do campo petrolífero na qual o petróleo se constituiu, pois está diretamente ligado com o tipo de hidrocarboneto predominante (Pedrozo et al, 2002).

3.6 ESTUDOS DE METAIS EM DERIVADOS DE PETRÓLEO

Quando buscamos estudos sobre petróleo e seus derivados, logo encontramos informações sobre os componentes orgânicos (hidrocarbonetos), que são em geral os componentes mais observados, porém, algumas pesquisas vêm sendo desenvolvidas, levando-se em consideração a parte inorgânica, em especial os metais.

Serão citados aqui alguns exemplos de pesquisas realizadas utilizando metais em óleos e gasolina, com diversas finalidades, como recuperação para reuso e traçadores de contaminação ambiental.

O primeiro estudo que aqui será apresentado foi realizado no Piauí por Melo et al. (2006). Este trabalho trata do óleo mineral isolante, que é utilizado pela CEPISA (Companhia

Energética do Piauí) em seus transformadores para manter o isolamento elétrico e térmico entre as diversas partes do circuito. A degradação do óleo pode ocorrer devido ao contato com componentes metálicos do transformador, e com elementos resultantes do ambiente em que o mesmo vai operar (Melo et al, 2006).

Melo et al. (2006) encontraram teores de cobre, ferro, alumínio, chumbo e zinco obtidos para as amostras de óleo novo (ON), óleo recuperado com bauxita (OR) e óleo usado (OU), apresentando as seguintes concentrações médias dos metais em ($\mu\text{g/L}$) tabela 05.

Tabela 5: concentração de metais pesados ($\mu\text{g/L}$) em óleos.

Amostras	Cobre	Ferro	Alumínio	Chumbo	Zinco
ON	0,189	0,143	0,776	0,209	0,105
OR	0,102	0,159	1,039	0,245	0,162
OU	0,616	1,086	1,277	1,052	4,753

Fonte: Melo (2006)

Outro trabalho, realizado por Picarelli (2003) no Rio Grande do Sul, trata da Avaliação da Contaminação de Solos por Hidrocarbonetos e Metais Pesados em diques de Contenção, ou seja, nos diques que contornam os tanques de gasolina, de onde foram retiradas as amostras desse material até uma profundidade de 5 m. A amostragem foi realizada a cada 0,5m. Posteriormente as amostras foram enviadas a laboratórios de solos, para análises de metais.

Para o estudo da avaliação da contaminação de solos por hidrocarbonetos e metais pesados em diques de contenção, Picarelli (2003) encontrou valores de concentrações que decresceram com a profundidade para o cromo, chumbo e mercúrio, variando de 62 a 13 $\mu\text{g/L}$, de 167 a 10 $\mu\text{g/L}$ e de 0,13 a 0,01 $\mu\text{g/L}$, respectivamente. As exceções deram-se em relação ao níquel cuja concentração aumentou até 3,5m de profundidade de 7,2 a 12 $\mu\text{g/L}$ e depois decresceu de 12 a 4,1 $\mu\text{g/L}$, o cádmio apresentou valor constante em todas as amostras de 1,0 $\mu\text{g/L}$.

Segundo os valores apresentados acima, este ambiente encontra-se contaminado, pois os teores de chumbo, por exemplo, estão muito acima do permitido pelas normas. Por se tratar

de um posto de gasolina em operação, a situação torna-se preocupante já que pode haver uma contínua entrada desses poluentes no meio ambiente.

Silveira et al. (2002), em seu trabalho de purificação de óleos lubrificantes usados, provenientes de ônibus urbanos que circulam na cidade de Teresina no Piauí, determinaram concentrações dos metais zinco, chumbo, ferro, níquel e cromo, em amostras de óleos lubrificantes, utilizado em veículos que percorreram 20.000 Km com este lubrificante.

As concentrações de metais informadas a seguir são relativas a óleos lubrificantes usados que não passaram por nenhum tipo de tratamento de recuperação ou eliminação de metais, nestes óleos. Assim, as concentrações encontradas foram às seguintes, 0,654 mg/g para o zinco, 0,133 mg/g para o chumbo, 0,087 mg/g para o ferro, 0,002 mg/g para o níquel e 0,055 mg/g para o cromo.

3.7 ASPECTOS GERAIS DOS MATERIAIS (AMOSTRAS) UTILIZADOS

3.7.1 A combustão dos combustíveis líquidos

A combustão de um combustível líquido em uma atmosfera oxidante acontece na verdade na forma gasosa. Isso quer dizer, quem queima é o vapor, não o líquido. Portanto, um líquido inflamável normalmente só irá pegar fogo acima de certa temperatura, que é seu ponto de fulgor. Abaixo dessa temperatura o líquido não irá evaporar rápido o suficiente para sustentar o fogo, caso a fonte de ignição seja removida (pt.wikipedia.org/wiki/combustível).

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual um líquido libera vapor ou gás em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável. Por mistura inflamável, para fins de conhecimento do ponto de fulgor, entende-se a quantidade de gás ou vapor misturada com o ar atmosférico suficiente para iniciar uma inflamação em contato com a chama (isto é, a queima abrupta do gás ou vapor), sem que haja a combustão do líquido emitente. Outro detalhe verificado é que, ao se retirar a chama, acaba a inflamação, ou seja, a queima da mistura (Carreteiro & Belmiro, 2006).

É preciso distinguir o ponto de fulgor do ponto de combustão que vem a ser a temperatura na qual os vapores de óleo se queimam de modo contínuo durante o mínimo de cinco segundos (Carreteiro & Belmiro, 2006). Isto quer dizer que no ponto de combustão a

chama continua a queimar mesmo após a retirada da fonte de ignição, já com o ponto de fulgor isto não acontece.

Normalmente, o ponto de combustão é de 22 a 28°C acima do ponto de fulgor. Também é necessário não confundir as temperaturas referentes ao ponto de fulgor e de combustão com a de auto-inflamação do combustível ou lubrificante, que é a temperatura na qual o mesmo se inflama espontaneamente, sem o contato de chama, e que é muitíssimo mais elevada (Carreteiro & Belmiro, 2006). O conhecimento do ponto de fulgor permite avaliar as temperaturas de serviço que os óleos e combustíveis podem suportar com absoluta segurança.

Estas informações são importantes, pois irão orientar procedimentos, como a secura total das amostras, onde serão utilizadas etapas com temperaturas elevadas (nas chapas aquecedoras e no bico de bunsen). Portanto conhecer estas informações torna o manuseio das amostras mais seguro.

3.7.2 Petróleo

O petróleo (óleo de pedra) é uma substância líquida inflamável, de cor marrom avermelhada ou preta, que possui fluorescência azulada ou esverdeada, e um odor desagradável. É um líquido oleoso, insolúvel em água e mais leve do que ela.

A Sociedade Americana para Teste de Materiais (ASTM-*American Society Test Materials*) define o petróleo cru, como “uma mistura que ocorre naturalmente, consistindo predominantemente de hidrocarbonetos, e/ou de enxofre, nitrogênio, e/ou oxigênio, que é removido da Terra em estado líquido, ou é capaz de ser removido como tal (Kalichevsky & Kobe, 1956 *apud* Monte, 2001). Por sua vez, segundo Carreteiro & Belmiro (2006) o petróleo é uma mistura de componentes orgânicos e inorgânicos com predominância de hidrocarbonetos.

Comercialmente, existem dois tipos de petróleo: o leve (com maior propensão a gerar gasolina) e o pesado (com maior propensão a gerar querosene e óleos combustíveis). O petróleo leve tem maior cotação no mercado mundial, por causa do elevado consumo de gasolina pela sociedade.

O óleo cru é formado basicamente de hidrocarbonetos que são compostos de carbono e hidrogênio combinados em moléculas de disposição e tamanho diversos. As moléculas

menores, que contem de um a quatro átomos de carbono, formam os gases. As moléculas maiores (de quatro até dez átomos de carbono) constituem a gasolina. Moléculas ainda maiores, com até cinquenta átomos de carbono, são as dos combustíveis leves (gasolina, querosene e nafta) e dos óleos lubrificantes. Moléculas gigantes, com várias centenas de átomos de carbono, compõem os combustíveis pesados, ceras e asfaltos.

Devido as suas diferentes condições de formação, cada óleo apresentará características, tanto físicas como químicas distintas. Assim, uma definição precisa da composição do petróleo é impossível, uma vez que não existem dois óleos exatamente iguais (Speers & Whitehead, 1969; Tissot & Welt, 1984), (emergências químicas, 2007).

Embora sua composição varie de campo para campo petrolífero, e até mesmo entre os poços em um mesmo campo, o petróleo é constituído essencialmente de hidrocarbonetos (parafínicos, naftênicos e aromáticos); pequenas quantidades de heterocompostos contendo átomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio; além de alguns metais, tais como níquel, vanádio e ferro.

A análise elementar de petróleo cru (% peso) é apresentada na tabela 6 (Kalichevsky & Kobe, 1956 *apud* Monte, 2001).

Tabela 6: Elementos encontrados no petróleo cru

Elemento	% Peso
Carbono	83 – 87
Hidrogênio	11 – 14
Enxofre	8
Nitrogênio	1
Oxigênio	0,05
Metais	0,02

Fonte: Kalichevsky & Kobe, 1956 *apud* Monte,(2001)

3.7.3 Óleo lubrificante

Os óleos minerais são obtidos do petróleo e, conseqüentemente, suas propriedades relacionam-se à natureza do óleo cru que lhes deu origem e ao processo de refino empregado (Carreteiro & Belmiro, 2006). Segundo os mesmos autores, estes óleos são os mais comuns para emprego em lubrificação.

O óleo lubrificante possui ponto de fulgor de 68 °C (vaso aberto), a pressão de vapor apresenta-se menor que 05 mmHg a 20 °C e a densidade é de 0,8730 a $20 \pm 4^\circ\text{C}$. Quanto à solubilidade, os óleos lubrificantes são insolúveis em água e, por apresentarem densidade menor que a da água, flutua sobre a mesma. Todavia, ele é miscível em solventes de hidrocarbonetos.

As principais informações ecológicas relacionadas ao produto estão relacionadas à sua mobilidade, bioacumulação e ao seu impacto ambiental.

Quanto à mobilidade, o óleo lubrificante apresenta insolubilidade em água. Se ocorrer vazamento para um corpo d'água o produto flutuará e se espalhará principalmente pelo movimento da água podendo adsorver-se em sedimentos. No solo, os lubrificantes apresentam menor mobilidade, sendo a adsorção o principal processo físico.

Com relação à bioacumulação não existem dados que indiquem que estes produtos sejam significativamente bioacumulados por organismos aquáticos (Petrobras, 2003)

Sabe-se que o impacto ambiental causado por derrame de grandes volumes de óleo lubrificante na água resultará na formação de um filme de óleo não dissolvido na superfície, interferindo na troca de ar da superfície com a água, o que resultará em diminuição do nível de oxigênio dissolvido.

A presença de metais pesados em óleos lubrificantes também pode causar danos ambientais e aos seres vivos. Moreiral et al. (2007) reportaram as seguintes concentrações de metais em óleos lubrificantes usados: ferro com 43,95 ppm, cobre com 3,75 ppm, chumbo com 3,75 ppm, níquel com 1,35 ppm e cromo com 1,25 ppm.

3.7.4 Gasolina

A gasolina automotiva é uma mistura complexa de hidrocarbonetos variando de quatro a doze átomos de carbono. Os hidrocarbonetos componentes da gasolina são membros das séries de hidrocarbonetos alifáticos, naftênicos (cicloalcanos) e aromáticos, e suas proporções relativas dependem dos petróleos e processos de produção utilizados (Wiedemann, 2004).

Quanto aos aspectos físico-químicos da gasolina, pode-se constatar que a mesma apresenta-se em forma de líquido, de cor amarelada e contém um odor característico forte. Além disso, possui algumas temperaturas específicas relacionadas a ela, como o ponto de ebulição variando entre 27 – 220° C a 101,325 kPa (760 mmHg); possui também ponto de fulgor abaixo de 0°C, e a sua temperatura de auto-ignição é de 250°C.

Outras características importantes da gasolina referem-se aos limites de explosividade no ar, onde temos o limite de explosividade superior (LSE), que é de 7,6% e o limite de explosividade inferior (LIE) que é de 1,4%. A pressão de vapor da gasolina é de 62 kPa (máx) e apresenta densidade que varia de 0,72 a 0,77g.cm⁻¹. A gasolina é insolúvel em água, porém apresenta solubilidade em solventes orgânicos. A sua volatilidade é de 100%.

Existem materiais e/ou substâncias incompatíveis à gasolina, pois se entrarem em contato pode reagir. Podem ser citados como exemplo os oxidantes fortes e oxigênio concentrado. Além disso, a gasolina pode vir a apresentar produtos de sua decomposição considerados perigosos como os peróxidos e as gomas.

A gasolina tem alta mobilidade, pois é um líquido altamente volátil, e os vapores que são liberados são prejudiciais tanto ao meio ambiente quanto aos seres vivos.

Saint’Pierre (2004) reportou as seguintes concentrações de metais traços em gasolina: arsênio com 0,025 mg/L, chumbo com 0,020 mg/L, cobre com 0,0114 mg/L, manganês com 0,0013 mg/L, níquel com 0,0034 mg/L e estanho com 0,0087 mg/L.

3.7.5 Óleo diesel

O diesel é o mais pesado e o mais oleoso dos combustíveis. Evapora muito mais devagar que a gasolina, o seu ponto de ebulição é mais alto que o da água. Frequentemente referem-se a ele como "óleo diesel", por ser tão oleoso (Brain, 2000).

O diesel evapora mais devagar porque é mais pesado, ele contém mais átomos de carbono em cadeias mais longas que as da gasolina (a gasolina é tipicamente C_9H_{20} , enquanto o diesel é tipicamente $C_{14}H_{30}$). É exigido menos refino para produzir diesel, sendo este o motivo do diesel ser mais barato que a gasolina.

O óleo diesel possui densidade variando entre 0,82 e 0,88 $g.cm^{-1}$, a faixa de temperatura na qual este combustível destila varia de 100°C a 400°C, já o ponto de fulgor do óleo diesel é de 38°C (Ficha de Informação de Segurança de Produto Químico, 2010).

4 MATERIAIS, MÉTODOS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Na implementação dos métodos de análise isotópica de chumbo e estrôncio em petróleo e derivados foram utilizadas amostras de petróleo, gasolina, biodiesel e óleo lubrificante (novo e usado). Para análise isotópica, foi realizada inicialmente abertura ácida dessas substâncias, seguidas da separação cromatográfica e determinação da composição isotópica desses dois elementos por espectrometria de massa.

4.1 LIMPEZA DO MATERIAL

Todo o material, utilizado durante os procedimentos foi cuidadosamente limpo, sendo feito o possível para que o mesmo estivesse com o menor grau aceitável de contaminação. Deve ser ressaltado que no decorrer deste trabalho não foi possível utilizar as salas limpas do Laboratório de Geologia Isotópica (Pará-Iso) que encontravam-se em reforma.

4.1.1 Limpeza dos cadinhos de platina

A limpeza dos cadinhos de platina é feita em um béquer de vidro de 500 mL contendo água deionizada (300 mL) e ácido clorídrico (50 mL), levado a ferver no bico de bunsen durante 15 minutos (este tempo pode ser de até 30 minutos). Espera-se a mistura esfriar um pouco para retirar os cadinhos, que vai para a estufa a 105 °C, durante 15 minutos.

4.1.2 Limpeza dos frascos para armazenar amostras

Os frascos de teflon foram primeiramente lavados com água, depois levados a chapa aquecedora com uma solução de HNO₃ a 50%, onde permaneceram por 24 horas a uma temperatura de 50°C. Em seguida descartou-se o ácido, acrescentou-se água tridestilada (H₂O***) e retornou-se a chapa aquecedora por uma noite. Após esta etapa os frascos estavam prontos para serem utilizados.

4.1.3 Limpeza dos savillex® para chumbo

Os savillex® empregados na análise de chumbo foram colocados em um béquer grande com H₂O*** para fazer uma lavagem inicial. Em seguida, descartou-se esta água e adicionou-se outra, levando o béquer para o ultra-som por 5 minutos. Após a retirada do ultra-som, eliminou-se novamente esta água e lavaram-se três vezes os savillex® para análise de chumbo, com H₂O***.

Adicionou-se ao béquer grande, uma solução de água régia (1 porção de HNO₃ com 3 porções de HCl e 4 porções de H₂O***), em quantidade suficiente para cobrir os savillex®. Em seguida levou-se a chapa aquecedora por 24 horas a uma temperatura de 100°C.

Logo após o descarte da solução ácida, os savillex® foram lavados com H₂O*** duas vezes e então, foram levados a chapa aquecedora imersos em água, onde permaneceram por uma noite a temperatura de 100°C.

Posteriormente, adicionou-se uma solução de HCl a 50% ao béquer grande, deixando todos os savillex® submersos na solução ácida, levou-se a chapa aquecedora por 24 horas a uma temperatura de 100°C. Descartou-se então, a solução de HCl a 50% e lavou-se novamente os savillex® com H₂O*** por duas vezes. Finalmente, adicionou-se H₂O*** e levou-se a chapa aquecedora, onde permaneceu por uma noite a temperatura de 100°C.

4.1.4 Limpeza dos savillex® para estrôncio

Os savillex® de 10 mL utilizados na análise isotópica de estrôncio foram colocados em um béquer grande (1 litro) com H₂O***. Em seguida descartou-se esta água e adicionou-se outra, levando para o ultra-som por 5 minutos. Após a retirada do ultra-som, eliminou-se novamente a água e lavou-se os savillex® para estrôncio três vezes com H₂O***.

Posteriormente, uma solução de HNO₃ a 50%, suficiente para cobrir os savillex®, foi adicionada ao béquer grande, tomando o cuidado de deixar todos os savillex® submersos no ácido. Levou-se à chapa aquecedora por 24 horas a uma temperatura de 100°C. Descartou-se a solução e lavou-se os savillex® novamente com H₂O*** por duas vezes. Adicionou-se H₂O*** e novamente levou-se a chapa aquecedora, onde permaneceu por uma noite a temperatura de 100°C.

4.1.5 Limpeza das ponteiras

As ponteiras foram colocadas em um béquer de 1 litro, com H₂O*** para iniciar a limpeza. A água foi descartada e adicionou-se novamente H₂O***, levando o béquer ao ultrassom pelo tempo máximo de 2 minutos. Descartou-se esta água e se lavou novamente as ponteiras com H₂O***.

Em seguida, adicionou-se ao béquer uma solução de HCl 2N, em quantidade suficiente para cobrir as ponteiras, tomando o cuidado de deixar todas as ponteiras submersas na solução ácida. Em seguida, levou-se o béquer à chapa aquecedora por 24 horas, a uma temperatura máxima de 50°C. Posteriormente, descartou-se a solução de HCl 2N e lavou-se as ponteiras com H₂O*** duas vezes. Finalmente, adicionou-se H₂O*** e em seguida levou-se a chapa aquecedora, onde permaneceu por uma noite a temperatura de 50°C.

4.1.6 Purificação dos ácidos

Os reagentes também tiveram que passar por um processo de purificação, já que os mesmos apresentam teores de chumbo estimados em ppb. O HCl com cerca de 0,02 ppm de chumbo, é o reagente que mais contribui para a contaminação global em chumbo. O estrôncio apresenta concentração de 0,01 ppm no HCl.

A purificação dos ácidos HCl e HNO₃, de qualidade PA da Merck, é realizada por destilação em subboiler de quartzo (figura 3), o que garante ácidos com baixos teores de impurezas. O HCl foi destilado a partir de uma solução diluída de 50% para que se evitasse o desprendimento intenso de vapores durante o processo de destilação do reagente concentrado (~14N). O HCl foi destilado apenas uma vez.

O HNO₃ teve sua purificação realizada na forma concentrada (~ 12N), pois o mesmo não desprende tantos gases quanto o HCl. O HNO₃ foi destilado por duas vezes consecutivas. Os ácidos foram armazenados em garrafas de teflon.

Para a destilação do HF, utilizou-se um destilador de teflon (figura 3). Já que o HF tem a conhecida propriedade de atacar materiais de vidro. O HF foi destilado uma vez e armazenado em garrafas de teflon.

Após a destilação o HCl e o HNO₃ foram titulados para a preparação das soluções diluídas utilizadas nas separações químicas de chumbo e estrôncio, respectivamente. A titulação foi feita com solução padrão 1N de NaOH, utilizando fenolftaleína como indicador. Esta mesma titulação foi novamente realizada após a diluição dos ácidos, para o procedimento de separação química.



Figura 3: Destiladores para purificação de ácidos.

4.1.6.1 Ácido ortofosfórico (H₃PO₄)

Esta solução com concentração de 0,1 M é obtida a partir do ácido concentrado PA de Merck diluído com água tridestilada e estocada em tubo de ensaio de plástico, e armazenada na geladeira.

4.1.7 Purificação da Água

Água milli-Q foi utilizada na limpeza do material, preparação das soluções e na separação cromatográfica.

No processo de purificação da água, a mesma passa por um equipamento de osmose reversa, onde é eliminada uma grande quantidade de impurezas, entretanto como foi necessário usar água com um grau de pureza elevado, a purificação continua em um Milli-Q Acadiemic (figura 4), para eliminar outras impurezas que possam estar contidas na água.

A água milli-Q também denominada de água ultra-pura recebe esta denominação por ser isenta de contaminantes químicos e é recomendada para trabalhos onde o grau de contaminação deve ser mínimo.



Figura 4: Millipore para purificação de água

4.2 ANÁLISE ISOTÓPICA DE SOLUÇÕES PURAS DE CHUMBO E ESTRÔNCIO

Soluções puras de chumbo e estrôncio foram utilizadas para investigar possível efeito de fracionamento isotópico ligado ao processo de calcinação das amostras empregadas neste trabalho. A partir de soluções padrões de cloreto de chumbo (PbCl_2) e de cloreto de estrôncio (SrCl_2) com concentração de 1000 ppm, retirou-se uma alíquota de 2 mL, que foi colocado em um frasco rosqueado de teflon. Em seguida dilui-se com 8 mL de H_2O *** preparando assim novas soluções de chumbo e estrôncio com concentração de 200ppm.

Retirou-se 10 alíquotas de 100 μL da solução a 200ppm de chumbo que foram colocadas em 10 cadinhos de platina, e levados à chapa aquecedora até atingir a secura. Em seguida, cinco destes cadinhos foram levados ao forno mufla a uma temperatura de 500°C, por quatro horas. Após esta etapa, o resíduo contido nos 10 cadinhos foi solubilizado com 2mL de HCl 1N e transferidos para savillex®. Posteriormente, os savillex® foram levados à chapa aquecedora até a secagem da solução. O resíduo foi reservado para posterior determinação da composição isotópica de chumbo no espectrômetro de massa.

Para a análise isotópica da solução de estrôncio foi realizado um procedimento similar sendo que foram apenas retiradas duas alíquotas de 100 μL da solução a 200ppm de estrôncio. A razão disso é que, diferentemente do chumbo, é possível fazer a correção de fracionamento isotópico para o estrôncio devido à análise por espectrometria de massa. Os dois cadinhos de platina foram colocados em chapa aquecedora por alguns minutos para atingir a secura. Um destes cadinhos foi para o forno mufla à 500°C por quatro horas. Depois, os dois resíduos secos foram solubilizadas com 2 mL de HNO_3 e transferidos para savillex®, que foram levados à chapa aquecedora até atingir a secura. O resíduo foi reservado para posterior determinação da composição isotópica de estrôncio no espectrômetro de massa.

O objetivo deste experimento era observar se após a realização das análises as amostras sofreriam fracionamento isotópico, por terem sido submetidas à temperatura de 500°C por quatro horas, durante a calcinação.

4.3 SECAGEM E CALCINAÇÃO DE AMOSTRAS

As amostras utilizadas neste trabalho tratam-se de materiais líquidos e facilmente inflamáveis, o outro aspecto a ser levado em consideração é o fato de que, para ocorrer a separação cromatográfica do chumbo e do estrôncio nas colunas de separação, é necessário que as amostras estejam solubilizadas. Como neste trabalho empregou-se o procedimento de abertura de amostra similar ao utilizado em amostras inorgânicas, foi necessário realizar a secura e calcinação das amostras, para que estas se transformassem em material sólido, e livre de matéria orgânica. Dessa forma, estas etapas precederam o ataque ácido e a separação cromatográfica nas amostras.

4.3.1 Petróleo

Para a secura do petróleo foram realizadas várias tentativas a fim de determinar o procedimento mais adequado de secagem, assim como identificar a quantidade ideal de amostra a ser utilizada, o outro fator de relevante importância, seria minimizar o tempo utilizado para atingir a secura da amostra.

Na secura da amostra de petróleo, utilizou-se cadinho de platina, contendo tampa do mesmo material, para esta amostra a quantidade inicial utilizada na secura foi de 5 mL, esta quantidade se mostrou ideal para obtenção dos resultados analíticos.

Deste modo, iniciamos nossas tentativas com o intuito de obter o melhor modo de secura para a amostra. A primeira alternativa foi o emprego do banho-maria por cerca de 24 horas, com temperaturas variando entre 50° e 100°C, este método se mostrou ineficiente para atingir a secura deste material. Então, outra alternativa foi testada, utilizou-se a chapa aquecedora em temperaturas entre 100° e 140°C, a amostra atingiu a secura parcial após ter permanecido quarenta horas na chapa aquecedora, quando grande parte dos voláteis foi liberada, evitando assim uma possível combustão. Em seguida, o cadinho com o material residual foi assentado em tela de amianto colocada sobre um bico de bunsen até a secura total, que durou cerca de duas horas.

A secura da amostra havia sido realizada, entretanto, o tempo utilizado era demasiadamente elevado, então, para otimizar o tempo de secura procedeu-se a secagem

utilizando alternadamente a chapa aquecedora e o bico de bunsen (figura 5), atingindo então, a secura da amostra em treze horas.

Após estas tentativas o procedimento adotado para a secura e calcinação da amostra de petróleo foi o seguinte:

Inicialmente pesou-se o cadinho de platina, em seguida colocou-se 5 mL de petróleo no cadinho, e pesou-se novamente o cadinho contendo o petróleo. A secura foi realizada em chapa aquecedora com temperaturas variando de 100° a 140°C, alternadamente com a utilização da chapa aquecedora e do bico de bunsen sob a tela de amianto. A amostra permanecia na chapa aquecedora cinquenta minutos e apenas dez minutos na tela de amianto sobre bico de bunsen, na menor chama possível, para evitar a combustão. O tempo total para a secura da amostra foi e treze horas.

O petróleo possui densidade variável (valor médio de $0,81 \text{ g.cm}^{-1}$) e apresenta também uma viscosidade acentuada, além de desprender chamas com facilidade, o que leva a compreender porque é necessário tanto tempo para atingir a secura. O que resta após a secura é um material negro com aspecto de carvão.

A calcinação da amostra foi realizada no forno mufla “Quimis”, onde o resíduo seco no cadinho de platina permaneceu por quatro horas a temperatura de 500°C. Como a calcinação não foi total manteve-se o cadinho mais trinta minutos à 600°C, atingindo-se assim, a perfeita calcinação da amostra. O material resultante, no caso do petróleo, é uma cinza esbranquiçada e consistente (bem visível). Após calcinação, o cadinho foi colocado ao dessecador, até voltar à temperatura ambiente, permanecendo neste recipiente até o ataque ácido.



Figura 5: Secura do petróleo realizada em chapa aquecedora e bico de bunsen

4.3.2 Gasolina

No procedimento de secura da gasolina foram realizadas, inicialmente, algumas tentativas para determinar a quantidade de amostra a ser utilizada, assim como a melhor temperatura para atingir a secura do material, sem que o mesmo entrasse em combustão.

O recipiente utilizado para a secura da amostra foi o cadinho de platina. A quantidade inicial de amostra utilizada foi de 5 mL, como os resultados analíticos não se mostraram satisfatórios para essa quantidade de amostra, esta foi aumentada para a quantidade que se mostrou ideal para este material, que foi de 20 mL. Quanto ao modo de secura da amostra, utilizou-se banho-maria e chapa aquecedora. Já as temperaturas e o tempo de secura foram variáveis, quando utilizado 5 mL no banho-maria a cerca de 70°C, atingiu-se a secura parcial em oito horas, porém, para diminuir o tempo de secura a temperatura foi aumentada para 90°C, a secura parcial da amostra foi atingida em sete horas e permaneceu mais cinco minutos na chapa aquecedora, atingindo a secura total.

Com a utilização de 20 mL de gasolina, a amostra foi levada ao banho-maria, na temperatura de 90°C, por cerca de trinta e duas horas. Posteriormente, ela foi colocada na chapa aquecedora, por vinte minutos, com temperatura variando entre 100° e 140°C, quando

atingiu a secura total. Esta quantidade de gasolina revelou-se adequada para a análise isotópica de chumbo e estrôncio.

Dessa forma, o procedimento de secura da amostra de gasolina para a análise isotópica de chumbo e estrôncio ficou assim definido: Pesou-se o cadinho de platina, em seguida adicionou-se 20 mL de gasolina ao cadinho que foi novamente pesado. O cadinho contendo a amostra de gasolina (Figura 6) foi levado ao banho-maria com temperatura de 90°C, atingindo a secura em trinta e duas horas. O cadinho foi levado imediatamente à chapa aquecedora, por vinte minutos, na temperatura entre 100 e 140°C até a secura da amostra. Este intervalo de temperatura foi utilizado em função da chapa aquecedora não estar regulada para uma faixa de variação mais estreita de temperatura. Em seguida, o cadinho foi levado ao forno mufla com temperatura de 500 °C, durante duas horas para a calcinação da matéria orgânica. O resíduo resultante, esbranquiçado, era quase invisível a olho nu. Após calcinação, o cadinho foi colocado no dessecador, até voltar à temperatura ambiente, permanecendo neste recipiente até o ataque ácido.



Figura 6: Secura de gasolina em banho-maria

4.3.3 Biodiesel

A mesma abordagem de estabelecer a melhor quantidade de amostra e a temperatura mais adequada para a secura foi empregada para o biodiesel.

Para a secura da amostra de biodiesel, o recipiente empregado foi o cadinho de platina contendo tampa do mesmo material, a quantidade inicialmente utilizada foi de 5 mL, que por não apresentar resultado analítico satisfatório foi aumentada para 20 mL, o que para este material foi o ideal.

Quanto ao modo de secura, utilizou-se inicialmente o banho-maria, com temperatura de 60°C, que foi aumentada gradativamente até 100°C, entretanto, para este material denso e viscoso não houve secura, nem em estágio parcial. Passou-se então a realizar a secura da amostra de 5 mL na chapa aquecedora com temperaturas entre 100° e 140°C, o que possibilitou atingir a secura total em oito horas.

Para a quantidade de 20 mL de biodiesel a secura foi realizada em chapa aquecedora com temperaturas entre 100° a 140°C. Este procedimento levou vinte e três horas, até que fosse atingida a secura total da amostra.

Dessa forma adotou-se o seguinte procedimento para secura e calcinação da amostra de biodiesel. Pesou-se o cadinho de platina, e em seguida adicionou-se 20 mL de biodiesel no cadinho que foi pesado novamente. O cadinho coberto com tampa de platina, que continha a amostra de biodiesel foi levado à chapa aquecedora por vinte e três horas, a temperatura que variava entre 100° e 140°C, onde o material atingiu a secura. Em seguida, a amostra foi levada à mufla com temperatura de 500 °C, onde a matéria orgânica foi calcinada durante quatro horas, restando um resíduo esbranquiçado. Após a calcinação, o cadinho foi levado ao dessecador, para voltar à temperatura ambiente, permanecendo neste recipiente até o ataque ácido.

4.3.4 Óleo lubrificante novo

Iniciou a realização da secura da amostra de óleo lubrificante novo utilizando-se 5 mL que posteriormente foram aumentados para 10 mL e subseqüentemente, para 30 mL, quantidade que para a amostra de óleo lubrificante novo foi a ideal.

O cadinho de platina contendo tampa do mesmo material foi o recipiente utilizado para secar a amostra, que com 5 mL do óleo lubrificante novo foi levado ao banho-de-areia, porém esta técnica se mostrou inadequada para secar um material com alta viscosidade. Então decidiu-se secar a amostra diretamente na chapa aquecedora, com temperaturas variando entre 100° e 140°C. A amostra ficou na chapa por 30 horas, e depois foi levada ao bico de bunsen por trinta minutos, quando atingiu a secura total, entretanto, esta quantidade de amostra foi insuficiente para sua determinação analítica.

Em função disso, dobrou-se a quantidade de amostra passando-se a utilizar 10 mL de óleo lubrificante novo. Para diminuir o tempo de secura procedeu-se a mesma, utilizando a chapa aquecedora e o bico de bunsen de forma alternada, sendo que a amostra permanecia na chapa aquecedora por cinquenta minutos em temperaturas que variavam de 100° a 140°C, e depois passava dez minutos no bico de bunsen na menor chama possível. Este procedimento para a secura de 10 mL de óleo lubrificante novo levou aproximadamente dezessete horas. Contudo, no momento da análise constatou-se que a quantidade de amostra ainda era pequena para análise isotópica de estrôncio e chumbo, mas principalmente deste último.

Como não se obteve o resultado esperado, a quantidade de amostra foi mais uma vez aumentada, agora para 30 mL de óleo lubrificante novo. Realizou-se o mesmo procedimento alternando o uso entre a chapa aquecedora e o bico de bunsen, com cinquenta minutos e dez minutos respectivamente para cada equipamento. Desta vez o tempo total para a secura da amostra foi de trinta e uma horas.

Após a secagem, a amostra foi levada ao forno mufla com temperatura de 500 °C por três horas. No entanto, como a calcinação não se realizou de forma efetiva, aumentou-se a temperatura gradativamente até atingir a calcinação completa, seguindo as seguintes etapas: na primeira, a amostra permaneceu a temperatura de 500 °C por três horas, em seguida, ficou duas horas na temperatura de 550°C, posteriormente mais duas horas a 600°C e finalmente três horas a temperatura de 650 °C. Assim, tempo total de calcinação da amostra foi de dez horas. Após a calcinação, o cadinho foi colocado no dessecador para voltar à temperatura ambiente. Desta

feita, a quantidade de óleo lubrificante utilizada (30 mL) revelou-se adequada para a análise isotópica de chumbo e estrôncio.

Assim, o procedimento de secura da amostra do óleo lubrificante novo aconteceu da seguinte forma: Após a pesagem do cadinho adicionou-se 30 mL de óleo lubrificante e pesou-se novamente o cadinho. A secura da amostra foi realizada utilizando a chapa aquecedora e o bico de bunsen de forma alternada, sendo que a amostra permanecia na chapa aquecedora por cinquenta minutos em temperaturas que variavam de 100° a 140°C, e depois passava dez minutos no bico de bunsen na menor chama possível. Este procedimento de secura para 30 mL de óleo lubrificante novo levou trinta e uma horas. Com base no primeiro ensaio de calcinação previamente descrito, a calcinação da amostra foi realizada na temperatura de 650 °C durante 7 horas.

4.3.5 Óleo lubrificante usado

Para o óleo lubrificante usado foi realizada a secura de 5 mL, esta quantidade de amostra já revelou-se adequada para a análises isotópica do estrôncio e do chumbo.

Inicialmente a secura foi feita na chapa aquecedora, onde o cadinho contendo a amostra de óleo coberto com tampa de platina permaneceu por cerca de vinte horas a temperatura entre 100° e 140°C. Posteriormente o cadinho foi levado ao bico de bunsen por cerca de quarenta minutos, até atingir a secura total da amostra.

Para otimizar o tempo de secura do óleo lubrificante usado, procedeu-se o uso alternado da chapa aquecedora e do bico de bunsen. Este procedimento levou treze horas para a secagem do óleo lubrificante usado.

Dessa forma, na secura e calcinação das amostras de óleo lubrificante usado, adotou-se o seguinte procedimento: conhecendo-se o peso do cadinho, se introduziu 5 mL de óleo lubrificante, então pesou-se o cadinho com o óleo lubrificante. Em seguida passou-se a secura do óleo, com o uso alternado da chapa aquecedora e do bico de bunsen. Primeiro o cadinho com a amostra ficava na chapa aquecedora, por cinquenta minutos com temperatura entre 100° e 140°C e, depois era levado ao bico de bunsen por dez minutos na menor chama possível coberto com tampa de platina, para evitar que o óleo espirasse. Este procedimento levou treze horas.

Depois a amostra foi levada ao forno mufla com temperatura de 500 °C, onde a matéria orgânica foi calcinada, restando um resíduo que apresentava coloração branca acinzentada. O tempo de calcinação da amostra foi de quatro horas. Após calcinação o cadinho foi colocado no dessecador para voltar à temperatura ambiente.

A tabela 7 apresenta um resumo da metodologia aplicada à secura de cada amostra de petróleo e de seus derivados.

Tabela 7: Resumo da metodologia aplicada à secura das amostras de petróleo e derivados

Amostra	Material/ Secura	Quantidade de Amostra	Equipamento/ Secura	Temperatura De Secura	Tempo de Secura	Equipamento Calcinação	Temperatura de Calcinação	Tempo de Calcinação
Petróleo	Cadinho e tampa de platina	5 mL	Chapa aquecedora e bico de bunsen alternados	Entre 100°C e 140°C	13 horas	Forno mufla	Entre 500°C e 600°C	4 horas
Gasolina	Cadinho de platina	20 mL	Banho-maria e chapa aquecedora	90°C/entre 100°C e 140°C	32 horas	Forno mufla	500°C	2 horas
Biodiesel	Cadinho e tampa de platina	20 mL	Chapa aquecedora	Entre 100°C e 140°C	23 horas	Forno mufla	500°C	4 horas
Óleo Lub. Novo	Cadinho e tampa de platina	30 mL	Chapa aquecedora e bico de bunsen alternados	Entre 100°C e 140°C	31 horas	Forno mufla	650°C	7 horas
Óleo Lub. Usado	Cadinho e tampa de platina	5 mL	Chapa aquecedora e bico de bunsen alternados	Entre 100°C e 140°C	13 horas	Forno mufla	500°C	4 horas

4.4 ABERTURA ÁCIDA

Assim como na secura e calcinação das amostras, na fase da abertura ácida foram testadas algumas técnicas, neste caso, referentes aos reagentes que seriam adequados para alcançar a dissolução das amostras. A primeira tentativa para alcançar a abertura ácida é descrita a seguir:

Para a abertura ácida, colocou-se 2 mL de ácido clorídrico (2N) no cadinho de platina que continha o material calcinado. Em seguida, transferiu-se a mistura para um savillex®. Este procedimento foi realizado em todas as amostras, que posteriormente foram levadas à chapa aquecedora em temperaturas entre 90°C e 110°C. Após a evaporação, foi adicionado 2 mL de ácido clorídrico (2N) nas amostras para determinação de chumbo e 2 mL de ácido nítrico (3,5N) nas amostras para determinação de estrôncio. No entanto, verificou-se que as amostras não haviam sido solubilizadas totalmente, restando ainda material presente nos savillex® em forma de cinza.

Assim, como na primeira tentativa não se obteve o êxito esperado, a segunda tentativa utilizada, para a qual a dissolução da amostra foi total, é a metodologia adotada para a abertura ácida neste trabalho, sendo detalhada a seguir.

Para a abertura ácida, colocou-se 2 mL de ácido clorídrico (2N) no cadinho de platina que continha o material calcinado. Em seguida, transferiu-se a mistura com o auxílio de uma pipeta, para um savillex®. Este procedimento foi realizado em todas as amostras, que posteriormente foram levadas à chapa aquecedora em temperaturas entre 90°C e 110°C. Para se obter a dissolução total das amostras foi utilizada solução de ácido fluorídrico e ácido perclórico na proporção 10:1. Dessa forma, procurou-se eliminar principalmente a presença de sílica, adicionando 5 mL desta solução em todas as amostras. Em seguida, os savillex® foram levados à chapa aquecedora em temperaturas entre 90°C e 110°C, até a secura total. Adicionou-se, então, 2 mL de ácido clorídrico (2N) nas amostras para a análise isotópica de chumbo e 2 mL de ácido nítrico (3,5N) nas amostras para a análise isotópica de estrôncio, obtendo-se assim a total dissolução de todas as amostras.

4.5 SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE TROCA IÔNICA

4.5.1 Colunas de separação

As colunas utilizadas para a separação cromatográfica são feitas de teflon termorretrátil e têm cerca de 10 mm de diâmetro. As colunas para separação cromatográfica de chumbo têm cerca de 5 cm de comprimento e as colunas para separação de estrôncio têm entre 2 e 3 cm. As colunas de separação de chumbo estão armazenadas em ácido clorídrico (7N) e as colunas de separação de estrôncio estão imersas em ácido nítrico (7N). As colunas devem ser rigorosamente limpas com H₂O *** antes de sua utilização.

4.5.2 Resina específica de Sr

Na separação cromatográfica do chumbo e estrôncio foi utilizada a resina específica de Sr, fabricada pela indústria Eichrom, tem o nome comercial Sr.Spec. Esta resina consiste de uma solução de éter de coroa DtBuCH18-C6 (18-crown-6) em 1 etanol suportada pelo substrato inerte Amberchrom CG-72ms (Horwitz et al, 1991 *apud* Santos, 2000b). A resina Sr.Spec empregada neste trabalho tem granulometria entre 50-100µm, e é livre de interferência de muitos metais, como cálcio, alumínio e ferro, mesmo que esses estejam presentes em quantidades que excedam a capacidade da coluna (Santos, 2000b). Essa propriedade faz com que a Sr.Spec seja ideal para separação de Sr envolvendo amostras ambientais (Horwitz et al, 1991 *apud* Santos, 2000b). Assim, na separação cromatográfica do estrôncio, como dito anteriormente, foi empregada resina específica de estrôncio, pois a mesma apresenta grande eficiência, separando com sucesso o estrôncio do cálcio, que têm grande similaridade química e são de difícil separação. Apresentam ainda, elevada eficiência na separação do estrôncio e do rubídio que tem interferência isobárica na massa 87.

Nesta resina somente o chumbo e uma quantidade pequena de bário são também retidos (Pin & Bassin, 1992). Em função disso, esta resina foi empregada também na separação cromatográfica do chumbo segundo metodologia descrita por Carvalho (2001).

Na preparação e conservação da resina Sr.Spec para a separação cromatográfica de estrôncio foi adotado a metodologia descrita por Santos (2000b). Primeiramente transferiu-se a quantidade desejada de resina para um savillex® e iniciou-se a lavagem da resina adicionando

H₂O*** e levando o savillex® à chapa aquecedora a 50°C, por duas horas. Em seguida, agitou-se o savillex®, e após a decantação da resina trocou-se a água com o auxílio de uma pipeta. Este procedimento foi repetido quatro vezes, e finalmente a resina foi acondicionada em um frasco com H₂O*** e estocada na geladeira.

Na preparação e conservação da resina Sr.Spec para a separação cromatográfica de chumbo, adotou-se a metodologia descrita por Carvalho (2001). A resina colocada em savillex® foi lavada com HCl* 6N, e levemente aquecida a temperaturas entre 60°C e 70°C em chapa aquecedora por 10 minutos. Em seguida foi agitada e decantada, e o ácido sobrenadante foi retirado com pipeta. Este procedimento foi repetido cerca de 25 vezes, para garantir, a limpeza necessária da resina. Após lavagem, a resina foi acondicionada em um frasco com HCl* 6N e estocada em geladeira.

4.5.3 Procedimento separação cromatográfica

O procedimento de separação cromatográfica é descrito abaixo, destacando-se as diferenças entre as metodologias descritas para o chumbo e o estrôncio, respectivamente. Após a solubilização das amostras, as mesmas foram transferidas para um tubo de centrífuga, e centrifugadas durante 20 minutos, antes da separação cromatográfica.

4.5.3.1 Procedimento de separação cromatográfica de chumbo

Inicialmente, as colunas de teflon que encontram-se no suporte de acrílico (figura 7) são lavadas com 6 mL de HCl* 6N, em seguida, adiciona-se 16 gotas de resina Sr.Spec. Lava-se a resina com 6 mL de HCl* 6N para o acondicionamento do meio eluente e, posteriormente, com 2 mL de HCl* 2N, pois a amostra está dissolvida em HCl* 2N. Adiciona-se então 0,5 mL de amostra e, em seguida, duas porções sucessivas de 0,5 mL de HCl* 2N, seguida pela adição de mais 2 mL do mesmo ácido. Após o escoamento deste ácido, troca-se o béquer de coleta dos ácidos de lavagem e eluição por um savillex®, para coletar o chumbo da amostra. Adiciona-se duas porções de 0,5 mL de HCl* 6N e, em seguida, mais um 1 mL do mesmo ácido. Retira-se o savillex® com o concentrado de chumbo e adiciona-se no mesmo 10 µL de HNO₃** 13 N. O savillex® contendo a amostra é levado para evaporar na chapa em temperaturas entre 80° C e

110°C. Após a evaporação, adiciona-se 10 μL de H_3PO_4 0,125 M no savillex® e evapora-se novamente na chapa aquecedora. Após o fim desta etapa a amostra já pode ser analisada.

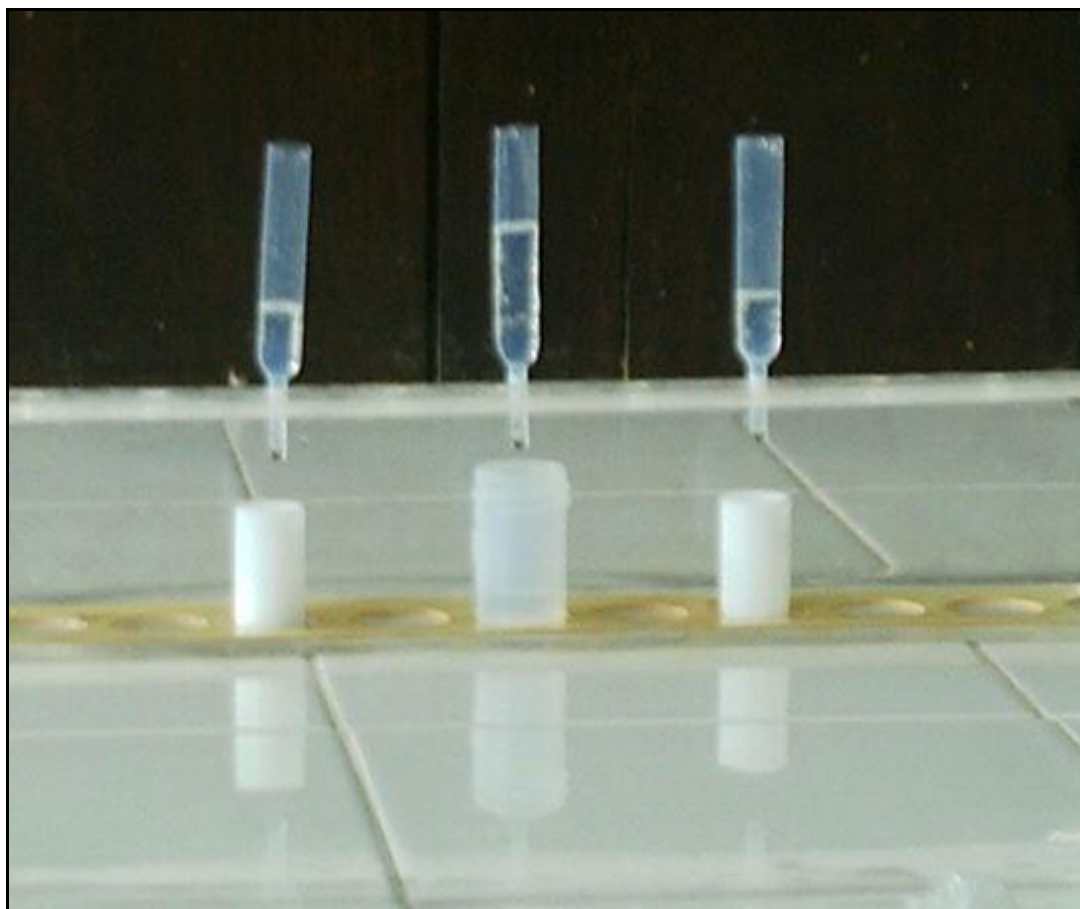


Figura 7: Separação cromatográfica de chumbo

4.5.3.2 Procedimento de separação cromatográfica de estrôncio

Antes de iniciar a separação cromatográfica do estrôncio deve-se virar a coluna de ponta cabeça e injetar H_2O^{***} , para evitar a formação de bolhas na parte fina da coluna. Em seguida, as colunas são colocadas no suporte de acrílico e imediatamente enxaguada com H_2O^{***} . Como estas colunas estão estocadas em HNO_3 ** 7N, elas devem ser enxaguadas três vezes com H_2O^{***} , para a eliminação total do ácido.

Preenchem-se as colunas com H_2O^{***} , tomando-se o cuidado para que elas não fiquem secas antes da adição da resina. O recipiente contendo a resina estocada em H_2O^{***} é agitado e cerca de 300 μL são adicionados nas colunas de teflon com auxílio de pipeta

volumétrica. Em seguida é efetuada a limpeza da resina com duas lavagens sucessivas de 500 μ L de H₂O***.

O acondicionamento da resina é feito com 500 μ L de HNO₃ ** 3,5 N. Posteriormente, adiciona-se 500 μ L de amostra que foram solubilizadas com HNO₃ ** 3,5 N. Realiza-se o enxágüe da coluna adicionando 2mL de HNO₃ ** 3,5 N para a retirada dos outros elementos químicos presentes nas amostras, enquanto que o estrôncio é retido na resina. A separação do estrôncio propriamente dita ocorre com a adição de 1mL de H₂O***. O estrôncio presente é recuperado em savillex® onde são adicionados 10 μ L de H₃PO₄ 0,1 M, com o propósito de aglutinar todo o estrôncio presente na amostra. Os savillex® são levados à chapa aquecedora, a uma temperatura de 100°C, para a completa evaporação e posterior deposição.

Após o uso, as colunas são enxaguadas com H₂O***, viradas de ponta cabeça até o descarte total da resina e estocadas novamente em HNO₃ ** 7N.

4.6 DEPÓSITO DE AMOSTRAS PARA ANÁLISE ISOTÓPICA

4.6.1 Preparação de filamentos para análise espectrométrica

Para a análise espectrométrica de chumbo foram utilizados filamentos simples de Re (rênio). Inicialmente, os suportes dos filamentos são lixados, lavados com água tridestilada (H₂O***) e álcool etílico, e imersos na cuba de ultrassom por cerca de 5 minutos. Depois os suportes são secados na estufa a 100°C por 15 minutos. Em seguida, filamentos de Re são soldados nos suportes e degaseificados para eliminação de impurezas. Esta degaseificação acontece em alto vácuo com pressão de ordem de 10⁻⁵ – 10⁻⁶ torr, em condições de temperatura em torno de 1800°C (ou corrente de 4 Ampéres), por duas horas.

Para a análise espectrométrica de estrôncio foram utilizados filamentos simples de W (tungstênio). Inicialmente foi feito o preparo dos suportes de filamento segundo a metodologia empregada anteriormente. Em seguida, filamentos de W são soldados nos suportes e degaseificados para eliminação de impurezas, nas mesmas condições descritas anteriormente.

4.6.2 Depósito das amostras nos filamentos

4.6.2.1 Depósito da solução de chumbo

Para depositar o concentrado de chumbo no filamento de Re são adicionados, inicialmente, 5 μ L de uma solução de sílica gel no savillex® que contém este concentrado. Após a homogeneização da sílica gel com a amostra são retirados 2 μ L desta mistura, que são depositados em filamento simples de rênio (figura 8). A sílica gel faz o controle da evaporação do chumbo no vidro silicatado que é formado na superfície do filamento, permitindo que as temperaturas necessárias entre 1100° C e 1400° C sejam alcançadas sem perda significativa do chumbo, e a ionização seja favorecida pela natureza oxidante da superfície emissiva formada.

Foi depositado também um padrão (NBS-982), seguindo o procedimento descrito acima com 2 μ L de sílica gel e 5 μ L de NBS 982. Dentro do procedimento analítico, o NBS-982 tem sua utilização na verificação do fracionamento de massa, durante a análise espectrométrica, para averiguar se este fracionamento está dentro dos parâmetros utilizados no laboratório, para correção do fracionamento do chumbo.

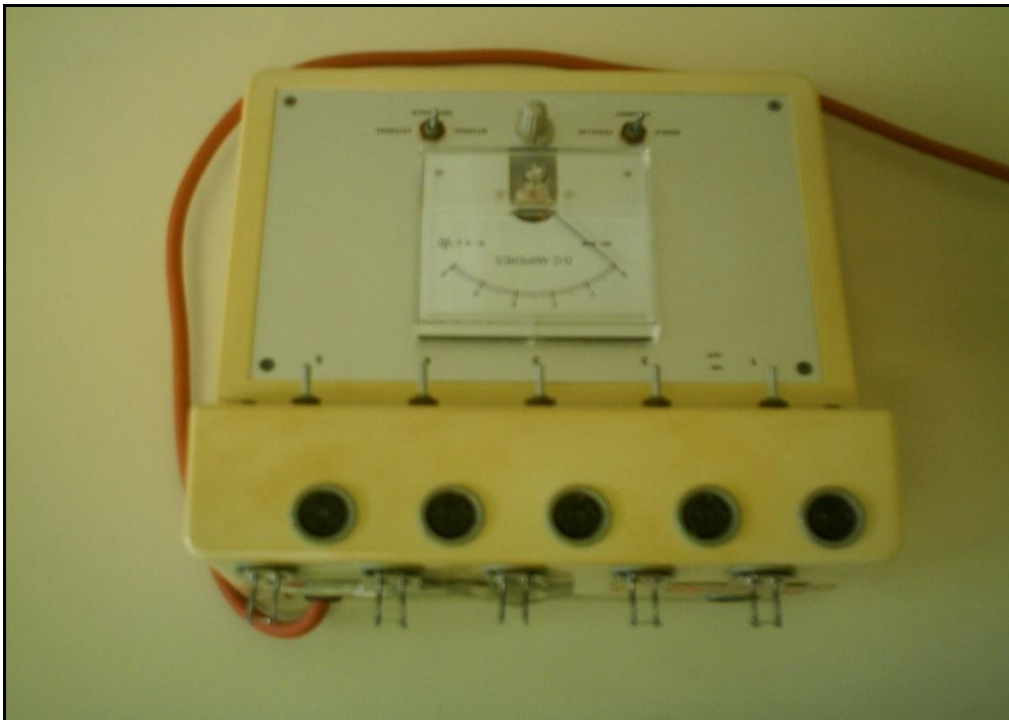


Figura 8: Depósito da solução de chumbo

4.6.2.2 Depósito da solução de estrôncio

Para depositar o concentrado de estrôncio são adicionados 5 μL de uma solução de HNO_3^{**} ($\sim 6\text{N}$) no savillex® que contém este concentrado. Esta solução é homogeneizada (a solução é conduzida por toda a superfície do savillex®), enquanto isso, o filamento de W está sendo pré-aquecido no amperímetro a uma corrente de 1,5 A. Coleta-se 2 μL de ativador de Ta (tântalo) que é introduzido no centro do filamento. Em seguida, aumenta-se a corrente para 2,3 A até a solução ficar totalmente seca. Baixando a corrente para 1,5 A, deposita-se 2 μL da solução de amostra no filamento de W. Este é aquecido lentamente até 2,3 A, atingindo a secura completa da solução, deve-se tomar o cuidado de adicionar a solução bem em cima do ativador de tântalo, para se obter um melhor rendimento analítico.

Deposita-se também o padrão NBS 987, seguindo o procedimento descrito acima com 2 μL de ativador de tântalo e 5 μL do padrão, para avaliar a precisão e exatidão da análise isotópica.

4.7 ESPECTRÔMETRIA DE MASSA

O espectrômetro de massa com fonte de ionização termal (TIMS) mostrado na figura 9 é desenhado para separar cargas atômicas e moléculas, com base nas suas massas, utilizando os campos elétricos e magnéticos. Esse aparelho emprega métodos eletrônicos de detecção de íons separados, e consiste em três partes essenciais: (1) uma fonte iônica onde são produzidos feixes de íons mono-energéticos; (2) analisador magnético, e (3) coletor de íons. Todas essas partes do espectrômetro de massa são evacuadas a pressão na ordem de 10^{-6} a 10^{-9} mm Hg. Após a prévia separação química, a solução contendo o elemento a ser analisado, é depositada em um filamento de W (tungstênio) ou Re (rênio), e introduzida na fonte. O subsequente aumento da temperatura deste filamento provoca a ionização do elemento a ser analisado. Os íons são colimados em feixes e enviados ao analisador.

No analisador, o feixe de íons entra em um campo magnético produzido por um eletroímã onde os pólos são cuidadosamente posicionados de maneira que a linha do campo magnético fique perpendicular a direção da trajetória dos íons. O campo magnético desvia os íons ao longo do caminho onde o ângulo de desvio é inversamente proporcional à massa dos

isótopos. Desse modo, os íons mais pesados são desviados menos que os íons leves. O feixe de íons agora separados com base na massa dos átomos continua através do tubo analisador até o coletor de íons, onde é detectado eletricamente. O sinal elétrico resultante consiste em uma série de picos que ao variar o campo magnético forma o espectro de massa do elemento. Cada pico corresponde a uma determinada relação massa/carga que identifica cada isótopo no espectro de massa do elemento a ser analisado. A altura desses picos é proporcional a abundância relativa desse isótopo (Faure, 1986).



Figura 9: Espectrômetro de Massa

A determinação da composição isotópica do chumbo e do estrôncio no material estudado foi realizada no espectrômetro de massa Finnigan MAT 262 do Laboratório de Geologia Isotópica da Universidade Federal do Pará (Pará-Iso).

5 APRESENTAÇÃO DE RESULTADOS

5.1 INVESTIGAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE CHUMBO E ESTRÔNCIO EM PETRÓLEO E DERIVADOS

Para verificar se foi utilizada a quantidade adequada de amostra nas análises isotópicas foram determinadas as concentrações de chumbo e estrôncio nas amostras de petróleo e derivados usadas neste estudo. Em geral, o depósito de 200 nanogramas (ng) de metal no filamento é suficiente para uma boa análise isotópica por espectrometria de massa. As amostras para determinação da concentração de metais passaram pelo mesmo processo de secagem, calcinação e abertura química, que as amostras preparadas para a análise isotópica. Posteriormente foram encaminhadas ao Instituto Evandro Chagas, onde suas concentrações foram determinadas por espectrometria de emissão ótica com plasma induzido acoplado (ICP OES). Os resultados são apresentados na tabela 8.

As concentrações de chumbo nas amostras estudadas são variáveis. Os teores mais baixos são apresentados pela gasolina (0,012 mg/L) e pelo biodiesel (0,022 mg/L). Portanto, o uso de 20 mL para análise isotópica permite empregar aproximadamente 240 e 440 nanogramas de chumbo na gasolina e no biodiesel, respectivamente, no procedimento analítico. Por sua vez, para a amostra de óleo lubrificante novo a concentração encontrada foi de 0,347 mg/L. Assim, a princípio, 5 mL de amostra contém aproximadamente 1700 ng de chumbo que é uma quantidade suficiente para a análise isotópica. No entanto, neste trabalho, teve que ser usado 30 mL de biodiesel. A razão desta incompatibilidade não pôde ser investigada em função das condições operacionais do Pará-Iso, cujos laboratórios passaram por obras civis após a verificação desses resultados. Com isso não pôde ser feita a análise em duplicata dessa amostra. A amostra de óleo lubrificante sujo como era de se espera, apresentou concentração mais elevada chumbo do que as encontradas para as demais amostras, esta foi de 4,868 mg/L, o que se explica pelo enriquecimento que o óleo lubrificante sofre devido ao contato com parte metálicas do motor. Assim, uma quantidade de 1 mL de óleo lubrificante seria suficiente para a análise isotópica de chumbo. Finalmente, a amostra de petróleo apresentou concentração de 0,457 mg/L de chumbo e, portanto, uma alíquota de 5 mL contém 2280 ng desse metal que representa uma quantidade suficiente para a análises isotópica.

Tabela 8: Concentrações de chumbo e estrôncio em petróleo e derivados e as quantidades de amostra (mL) de chumbo e estrôncio (em nanograma) usadas para análise isotópica.

AMOSTRAS	Pb (mg/L)	Sr (mg/L)	Quantidade		
			mL	Pb (ng)	Sr (ng)
Gasolina	0,012	0,029	20	240	580
Biodiesel	0,022	0,032	20	440	640
Lubrificante Novo	0,347	0,085	30	10140	2550
Lubrificante Sujo	4,868	0,574	5	24320	2870
Petróleo	0,457	0,243	5	2280	1215

As concentrações de estrôncio nas amostras estudadas foram igualmente variáveis. A amostra de gasolina apresentou concentração de 0,029 mg/L, o que justifica o uso de pelo menos 20 mL (~580 ng) para a análise isotópica. Consideração similar pode ser feita em relação ao biodiesel que apresentou concentração de 0,032 mg/L, que equivale a 640 ng de estrôncio. Por sua vez, para a amostra de óleo lubrificante novo a concentração encontrada foi de 0,085 mg/L, o que equivale a uma quantidade de 85 ng de estrôncio em 1 mL, ou seja, uma alíquota de 30 mL de óleo lubrificante novo seria adequada para a análises isotópica. A amostra de óleo lubrificante usado apresentou concentração de 0,547 mg/L, que equivale a uma quantidade de 2870 ng de estrôncio nos 5 mL utilizados para a análises isotópica. Na amostra de petróleo a concentração apresentada foi de 0,243 mg/L e, como no caso do óleo lubrificante usado, uma alíquota de 5 mL (~1215 ng) seria suficiente para a análise isotópica.

As quantidades de amostra empregadas neste trabalho para análise isotópica mostraram-se adequadas. A exceção pode ser atribuída, a quantidade de óleo lubrificante novo usado na análise isotópica de chumbo. No entanto, pode ter havido algum problema analítico na determinação da concentração de chumbo e análises adicionais devem ser feitas para investigar essa questão. Por motivos operacionais essa investigação não pôde ser conduzida neste trabalho.

5.2 INVESTIGAÇÃO DO FRACIONAMENTO ISOTÓPICO DE CHUMBO E ESTRÔNCIO DURANTE A CALCINAÇÃO

Em função da abertura das amostras envolver uma etapa de calcinação a 500 °C foi investigado se este processo provocaria o fracionamento isotópico do estrôncio e do chumbo. Para isso, as composições isotópicas de estrôncio e chumbo foram determinadas em soluções puras destes elementos submetidas e não submetidas à calcinação. No primeiro caso, alíquotas de 1 mL de solução pura de chumbo e de estrôncio foram submetidas à calcinação na temperatura de 500°C, antes da determinação de sua composição isotópica. No segundo, 1 mL da solução de chumbo e de estrôncio foi submetida à secagem na chapa aquecedora para posteriormente ter sua composição isotópica determinada por espectrometria de massa.

As tabelas 9 e 10 contêm as razões isotópicas de chumbo e estrôncio das amostras das soluções puras destes elementos, respectivamente. As amostras identificadas como CAL-Pb foram calcinadas a 500°C por quatro horas, enquanto que as amostras identificadas como SOL-Pb, não sofreram calcinação. Para as amostras de solução de chumbo, foram feitas replicatas das amostras calcinadas e não calcinadas, totalizando dez análises. A análise de replicatas foi necessária porque não se dispunha de recursos (o uso de traçadores duplos, por exemplo) para fazer correção de fracionamento isotópico do chumbo durante a análise por espectrometria de massa. Assim sendo, foram feitas cinco determinações, das soluções calcinadas e mais cinco das soluções não calcinadas, para investigar com maior consistência a existência ou não de um possível fracionamento isotópico do chumbo devido à calcinação da amostra. Como pode ser observado, nos valores das razões isotópicas mostradas na tabela 9 não houve mudanças significativas na composição isotópica das amostras calcinadas e não calcinadas.

Tabela 9: Razões isotópicas do chumbo de solução pura deste elemento

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2σ
CALPb1	21,393	0,038	16,155	0,047	40,387	0,147	1,324	0,0042
CALPb2	21,387	0,018	16,146	0,021	40,362	0,071	1,324	0,0019
CALPb3	21,427	0,021	16,183	0,027	40,479	0,089	1,324	0,0024
CALPb4	21,342	0,023	16,099	0,024	40,205	0,073	1,325	0,0023
CALPb5	21,333	0,021	16,084	0,023	40,145	0,077	1,326	0,0021
SOLPb1	21,433	0,020	16,203	0,023	40,548	0,073	1,322	0,0021
SOLPb2	21,359	0,018	16,118	0,019	40,276	0,065	1,325	0,0018
SOLPb3	21,365	0,018	16,129	0,020	40,316	0,066	1,324	0,0018
SOLPb4	21,383	0,017	16,143	0,019	40,351	0,064	1,324	0,0018
SOLPb5	21,313	0,017	16,064	0,019	40,091	0,064	1,326	0,0018

Amostras que sofreram calcinação (CAL-Pb) e que não sofreram calcinação (SOL-Pb)

A figura 10 mostra o diagrama das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, obtidas na tabela 9. O conjunto de amostras se alinha e fornece uma regressão linear com coeficiente de determinação de 0,991. Essa relação linear indica o fracionamento isotópico que, entretanto, não está ligado à calcinação das amostras, pois tanto as amostras calcinadas, quanto as não calcinadas seguem uma mesma tendência linear no gráfico. Isso demonstra que o fracionamento isotópico observado pode ser explicado pela análise no espectrômetro de massa e não pela calcinação realizada nas amostras.

Situação similar pode ser observada na Figura 11 onde o diagrama das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$, apresentou uma regressão linear com coeficiente de determinação de 0,983. Da mesma forma, o fracionamento isotópico apresentado está ligado à determinação das composições isotópicas no espectrômetro de massa e não a calcinação realizada nas amostras.

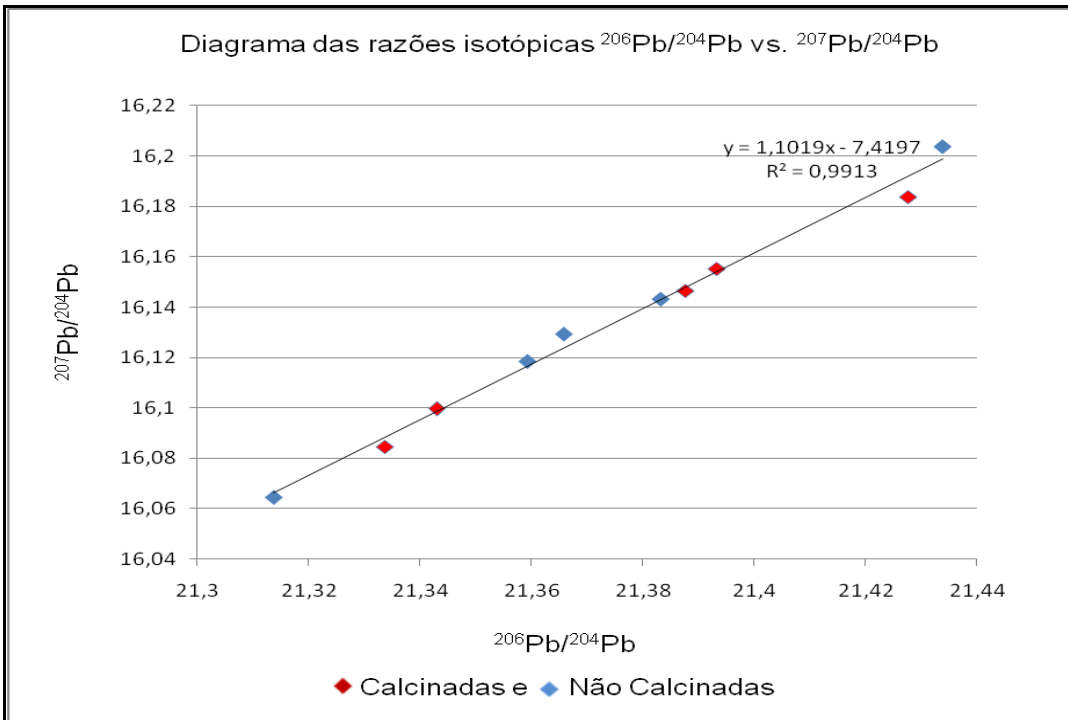


Figura 10: Diagrama das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para soluções calcinadas e não calcinadas.

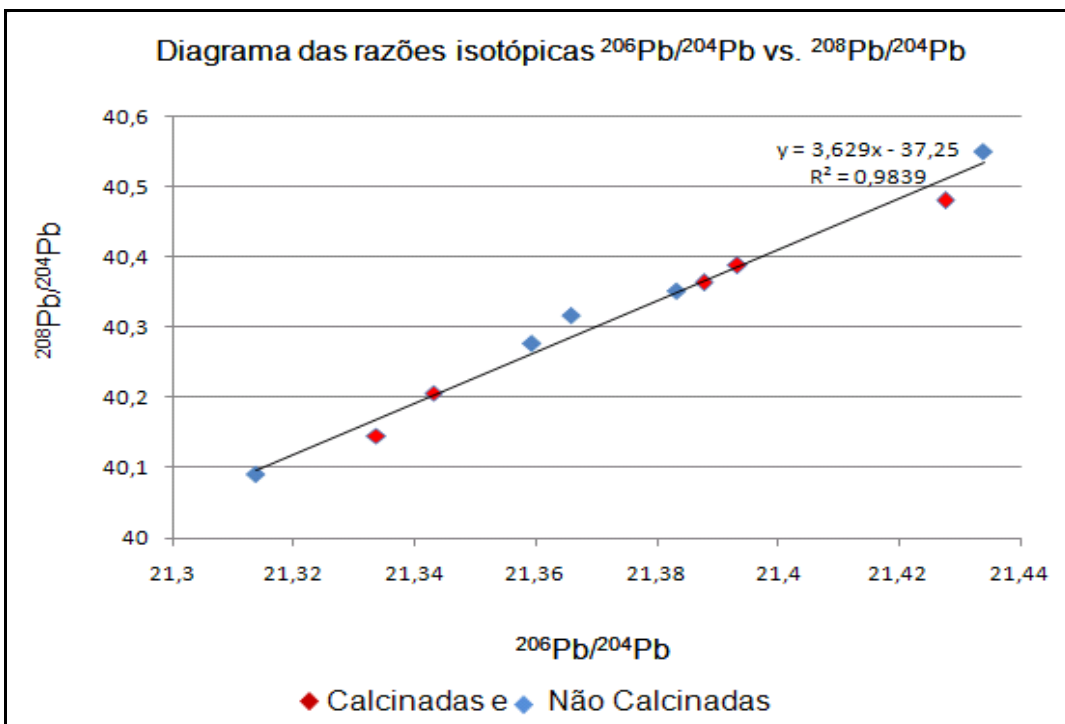


Figura 11: Diagrama das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para soluções calcinadas e não calcinadas.

Em termos dos testes realizados com a solução pura de estrôncio, a amostra identificada como CAL-Sr, foi calcinada a 500°C por quatro horas, enquanto que a amostra identificada como SOL-Sr, não sofreu calcinação (tabela 10). No entanto, diferentemente do chumbo, é possível corrigir o fracionamento isotópico do estrôncio durante a análise por espectrometria de massa, utilizando a razão isotópica $^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ cujo valor de 0,1194 é constante já que ambos isótopos são estáveis. Assim, no caso do estrôncio foi realizada apenas uma análise de amostra de solução pura calcinada e uma de não calcinada.

Após a correção por fracionamento, o valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para a amostra calcinada foi de 0,708116 (18), enquanto que para a amostra não calcinada este valor foi de 0,708145 (13) (tabela 10). Como pode ser observado, não houve mudança significativa na composição isotópica das amostras calcinadas e não calcinadas, que são similares nos limites dos erros analíticos. Assim, conclui-se que não ocorreu o fracionamento isotópico do estrôncio na temperatura de 500°C, a qual foi submetida às amostras de petróleo e seus derivados durante a calcinação.

Tabela 10: Razões isotópicas do estrôncio de solução pura deste elemento

Amostra	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	2σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (n)	2σ	$^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ (n)	2σ
CAL-Sr	0,120360	0,000023	0,708116	0,000018	0,006750	0,000003
SOL-Sr	0,119717	0,000024	0,708145	0,000013	0,006745	0,000001

Amostras que sofreram calcinação (CAL-Sr) e que não sofreram calcinação (SOL-Sr).

5.3 COMPOSIÇÕES ISOTÓPICAS DE CHUMBO E ESTRÔNCIO EM PETRÓLEO E DERIVADOS

Na determinação da composição isotópica de chumbo em petróleo e derivados foram selecionadas amostras de petróleo (Pb-PE), biodiesel (Pb-BD), gasolina (Pb-GA), óleo lubrificante novo (Pb-LN), óleo lubrificante usado (Pb-LS). Na tentativa de comparar a composição isotópica do estrôncio e do chumbo presentes no óleo lubrificante novo e usado foi preservada uma alíquota do óleo lubrificante novo de aproximadamente 100 ml antes de ele ser colocado no motor do carro. Posteriormente, após 5.000 km de uso o óleo foi trocado e uma alíquota do óleo usado foi retirada para análise isotópica.

Inicialmente, para as análises isotópicas de chumbo e estrôncio foram realizadas, utilizando alíquotas de 5 mL de petróleo e seus derivados, uma vez que ainda não se dispunha

de dados de concentração desses elementos. No entanto, com exceção da amostra de óleo lubrificante usado (Pb-LS), as amostras apresentaram sinais abaixo de 300 millivolts (mV) de algumas massas, o que não favoreceu a utilização dos detectores Faraday do espectrômetro de massa na determinação da composição isotópica de chumbo.

Para obter maior precisão e exatidão na determinação da composição isotópica nas amostras analisadas, a quantidade de amostra foi aumentada, passando de 5 mL que inicialmente foram utilizadas em todas as amostras, para 20 mL de gasolina, 20 mL de biodiesel, 30 mL de óleo lubrificante novo, assim, apenas nas amostras de petróleo e óleo lubrificante usado, continuou-se utilizando 5 mL. Novas análises foram realizadas, e os resultados obtidos são mostrados na tabela 11.

Desta vez, os sinais analíticos se apresentaram com intensidade elevada, o que permitiu a determinação da composição isotópica de chumbo em todas as amostras, utilizando os detectores Faraday. Sendo assim, as determinações realizadas foram satisfatórias, e os resultados obtidos refletem a exatidão e a precisão analítica requeridas.

Tabela 11: Razões isotópicas do chumbo em petróleo e derivados

Amostra	$^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{208}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$	2σ	$^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$	2σ
Pb-PE	18,034	0,014	15,598	0,018	37,824	0,060	1,156	0,0015
Pb-GA	17,703	0,015	15,577	0,020	37,482	0,062	1,136	0,0017
Pb-BD	18,025	0,016	15,638	0,020	37,910	0,064	1,153	0,0017
Pb-LN	17,805	0,020	15,514	0,024	36,998	0,071	1,148	0,0021
Pb-LS	17,694	0,014	15,548	0,018	37,475	0,060	1,138	0,0015

Petróleo (Pb-PE), biodiesel (Pb-BD), gasolina (Pb-GA), óleo lubrificante usado (Pb-LS) e óleo lubrificante novo (Pb-LN)

A composição isotópica do estrôncio foi também determinada em amostras de petróleo (Sr-PE), biodiesel (Sr-BD), gasolina (Sr-GA), óleo lubrificante usado (Sr-LS) e óleo lubrificante novo (Sr-LN). Alíquotas de 5 mL de petróleo, 20 mL de gasolina, 20 mL de biodiesel, 30 mL de óleo lubrificante novo, 5 mL óleo lubrificante usado, foram utilizadas para determinação da composição isotópica, o que permitiu a obtenção de sinais analíticos com intensidade suficiente, para serem detectados na janela de Faraday. A tabela 12 mostra razões isotópicas de estrôncio obtidas para os materiais acima mencionados.

Tabela 12: Razões isotópicas de estrôncio em amostras de petróleo e derivados

Amostra	$^{86}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$	2σ	$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ (n)	2σ	$^{84}\text{Sr}/^{88}\text{Sr}$ (n)	2σ
Sr-PE	0,119379	0,000264	0,707953	0,000055	0,006771	0,000006
Sr-BD	0,119827	0,000226	0,708964	0,000634	0,006777	0,000117
Sr-GA	0,118722	0,000112	0,707691	0,000287	0,006755	0,000010
Sr-LS	0,119667	0,000172	0,707624	0,000023	0,006753	0,000005
Sr-LN	0,119054	0,000254	0,708121	0,000025	0,006762	0,000005

Petróleo (Sr-PE), biodiesel (Sr-BD), gasolina (Sr-GA), óleo lubrificante usado (Sr-LS) e óleo lubrificante novo (Sr-LN).

5.4 DISCUSSÕES DOS RESULTADOS

5.4.1 Avaliação da metodologia adotada

Na metodologia adotada alguns pontos devem ser levados em consideração, e estão diretamente relacionados às vantagens e desvantagens que a metodologia apresentou.

A principal vantagem está pautada na ausência de solventes orgânicos, que podem ser utilizados na extração dos metais existentes no petróleo e derivados, estes podem causar danos à saúde, quando inalados ou quando estão em contato cutâneo por tempo prolongado, alguns solventes orgânicos podem apresentar a característica de ser cancerígeno, assim outras técnicas de extração dos metais foi utilizada.

Quanto às limitações a serem consideradas destacam-se os cuidados que devem ser tomados durante as etapas de secura e calcinação das amostras, devido a todas as substâncias utilizadas apresentarem fácil inflamabilidade, quando expostas a temperaturas elevadas. Fato este que justifica as inúmeras tentativas realizadas no processo de secura das amostras, ao longo do qual era preciso encontrar uma faixa segura de temperatura, para realizar a secagem dos materiais. Procurava-se com isso evitar que os mesmos não entrassem em combustão, principalmente quando expostos a chama do bico de bunsen.

Outro aspecto importante quanto à segurança do procedimento refere à etapa de calcinação das amostras. Neste momento as amostras que já haviam passado pela etapa de secagem e não poderiam apresentar o menor vestígio de resíduo líquido no material, pois se isto ocorresse, a substância entraria em combustão e o material seria totalmente perdido. Estes cuidados devem ser tomados a fim de evitar acidentes com materiais inflamáveis quando

utilizados em laboratórios, e também para evitar a perda das amostras durante a manipulação nestas etapas delicadas de secura e calcinação.

O longo tempo envolvido no procedimento de calcinação nas amostras também se apresenta como uma dificuldade na implementação deste trabalho. Os diferentes períodos de tempo empregado na secura e calcinação das diversas substâncias foram os seguintes. Para o petróleo (5 mL) foram usadas treze horas para secura e quatro horas para a calcinação. No procedimento de secura da gasolina (20 mL) foram utilizadas trinta e duas horas, já a calcinação levou duas horas. No biodiesel (20 mL) foram empregadas vinte e três horas para secura e quatro horas para a calcinação. Para a secura do óleo lubrificante novo (30 mL) foram usadas trinta e uma horas e a calcinação ocorreu em sete horas. No procedimento de secura do óleo lubrificante usado (5 mL) foram empregadas treze horas, sendo a calcinação realizada em quatro horas.

Os longos períodos de tempo envolvidos nos procedimentos de secura e calcinação das amostras são necessários para garantir a segurança na execução de tais procedimentos, evitando assim que acidentes possam acontecer devido à característica de combustão das amostras empregadas. Por exemplo, se as temperaturas fossem aumentadas durante a secura dos materiais, com intuito de diminuir a faixa de tempo do procedimento, a combustão da amostra provavelmente aconteceria, o que traria riscos de acidentes e a perda da amostra.

5.4.2 Composição isotópica do chumbo

A composição isotópica do chumbo vem sendo vastamente utilizada em diversos tipos de estudos, neste caso específico iremos abordar os estudos ambientais. Dentro dos aspectos ambientais o solo e os sedimentos são bastante sensíveis as mudanças da composição isotópica do chumbo causadas por contribuição antropogênica (Moura et al, 2004).

Utilizando a razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ como referência, observa-se que o valor obtido para a amostra pura de petróleo foi de 1,156. Para a amostra de biodiesel (que reúne uma quantidade de óleo derivado de petróleo e uma quantidade menor de óleos orgânicos, que a Petrobras determina desde 2005 como sendo 2% de introdução de óleos vegetais (Óleos Vegetais, 2010), a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ encontrada foi de 1,153. Por sua vez, a amostra de gasolina apresentou razão isotópica de 1,136.

Quanto as amostras de óleo lubrificante novo e usado, o primeiro apresentou razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,148 e a amostra de óleo lubrificante usado em motores automotivos, apresentou razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de 1,138. Embora a variação na razão isotópica analisada não tenha sido elevada, este resultado demonstra a mudança que ocorre na razão isotópica do chumbo dos óleos lubrificantes após entrarem em contato, com as partes metálicas de motores automotivos. Como o chumbo é um dos componentes nas ligas metálica dos motores. A alteração da composição isotópica de chumbo do óleo lubrificante usado se explica pela incorporação no lubrificante, de partículas das partes metálicas das ligas dos motores.

Dessa forma, os dados isotópicos apresentados mostram que é possível identificar a assinatura isotópica do petróleo e de seus derivados, para efeito de comparação com valores naturais nos solos e sedimentos.

Trabalhos realizados na área metropolitana de Belém têm demonstrado que é possível identificar claramente os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ do chumbo natural (geogênico) e daquele proveniente de contribuição antropogênica. No primeiro caso o valor da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ situa-se em torno de 1,20 enquanto que o chumbo antropogênico, teria uma razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ inferior ou igual a 1,15 (Moura et al, 2004).

Bollhöfer & Rosman (2000) encontraram em aerossóis coletados próximo ao Distrito de Icoaraci (Belém-Pa), valores para a razão $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ da ordem de $1,150 \pm 0,001$. Determinações realizadas por estes autores em outros locais do Brasil como Rio de Janeiro ($1,162 \pm 0,001$), Recife ($1,141 \pm 1,156$) e São Paulo ($1,168-1,184$), apresentaram valores similares, e estes foram atribuídos a contribuição antropogênica.

Nos sedimentos de fundo no furo do Cotovelo, próximo as antigas instalações da indústria cerâmica INCA, Moura et al. (2004), encontraram valores de 1,162 e 1,178 para a razão $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$, as quais foram, também, atribuídas a contribuição antropogênica.

Na área do aterro sanitário do Aurá, circunvizinho aos mananciais do Utinga, os dados isotópicos de Morales (2002), mostraram valor de 1,145 para a razão $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ nos sedimentos de fundo da lagoa de estabilização do chorume, proveniente do acúmulo de lixo, registrando, assim, a acentuada contribuição antropogênica na área do aterro sanitário.

Valores da razão $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$, da ordem de 1,196 foram encontradas para os sedimentos de fundo do furo do Maguarí em Icoaraci (Belém) por Belúcio et al. (2000) e interpretados como a assinatura isotópica natural dos rios da região.

Carvalho (2001) em seu trabalho realizado no manancial Água Preta, área metropolitana de Belém, ofereceu referências que podem traduzir a influência antropogênica devido à urbanização, às proximidades do manancial de abastecimento de água. Neste local os valores da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ apresentaram diferenças significativas. Estas diferenças foram atribuídas a três situações distintas, a primeira situação é relativo aos sedimentos pertencentes ao rio Guamá, que abastece o manancial, na segunda situação as razões isotópicas que configuravam a mistura entre os sedimentos do rio Guamá e os provenientes de áreas que circundam o manancial, e se encontram antropizadas, já na terceira situação as razões isotópicas do local mais próximo a áreas urbanizadas.

Segundo Carvalho (2001), as razões isotópicas encontradas na área metropolitana de Belém, com valores obtidos nos sedimentos do rio Guamá de 1,192, que conforme estudos realizados na região refletem a razão isotópica $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ encontrada em rochas locais. Em contrapartida o valor da razão isotópica encontrada na área do manancial mais próxima a área urbana apresentou razão $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ de 1,166.

Carvalho (2001) realizou ainda a determinação da composição isotópica $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ em um perfil de cerca de 77cm na região do manancial que fica situada as proximidades da área urbanizada e encontrou a seguinte configuração: na profundidade de 77cm a 55cm a razão isotópica $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ variou entre 1,203-1,202. Para um segundo intervalo que vai de 55cm a 45cm, apresentou variação da razão isotópica $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ de 1,202-1,176. Para o terceiro segmento de 45cm a 16cm a variação da razão $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ foi de 1,176-1,162. Finalmente para o quarto intervalo de 16cm até o topo a razão $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ apresentou variação de 1,162-1,184.

Com base nos valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$, obtidos para as amostras de petróleo (1,156), biodiesel (1,153), gasolina (1,136), óleo lubrificante novo (1,148) e o óleo lubrificante usado (1,138), observa-se que o petróleo e seus derivados tem valores compatíveis com aqueles atribuídos à contribuição antropogênica na região metropolitana de Belém, e em outras cidades do Brasil.

Dessa constatação pode-se antever que a contaminação de sedimentos por petróleo e derivados, pode ser identificada na região metropolitana de Belém e em outras regiões onde a composição isotópica reflita, aproximadamente, os valores médios da crosta terrestre.

Talvez isso ajude a explicar o fato dos valores $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ de sedimentos de fundo do lago Água Preta diminuírem de 1,192 para 1,166 na medida em que a amostragem é realizada

na região do lago mais próxima da área urbanizada. Essa região fica próxima ao principal acesso rodoviário à Belém a rodovia BR-316. Esta mudança na razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ em uma área relativamente pequena pode ser atribuída à mistura do chumbo geogênico com o chumbo proveniente dos derivados de petróleo utilizados dos automóveis que trafegam pela rodovia BR-316. Além da fuligem proveniente da queima de combustíveis, existe ainda aquela proveniente do atrito dos pneus com o asfalto, ambos igualmente derivados de petróleo. Esse material particulado pode ser carregado para o lago Água Preta, pelas drenagens durante as enchurradas, além de poder ser transportado na forma de aerossol e depositado no lago. Obviamente que estudos da composição isotópica do chumbo no asfalto e em pneus precisam ser conduzidos para testar essa possibilidade.

Nas figuras 12 e 13 são apresentados diagramas onde são demonstradas as razões isotópicas das amostras de petróleo e derivados, assim como as razões isotópicas de amostras de áreas antropizadas e não antropizadas na região metropolitana de Belém, apresentadas por Moura et al. (2004), em seu trabalho de investigação da composição isotópica de chumbo antropogênico em diferentes áreas na região de estudo. Nestes diagramas pode-se verificar a similaridade entre as razões isotópicas encontradas nas amostras de petróleo e derivados, e as amostras das áreas antropizadas na região metropolitana de Belém, já que as amostras de áreas naturais não antropogenizadas na região metropolitana de Belém tem razão isotópica $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ situando-se em torno de 1,20.

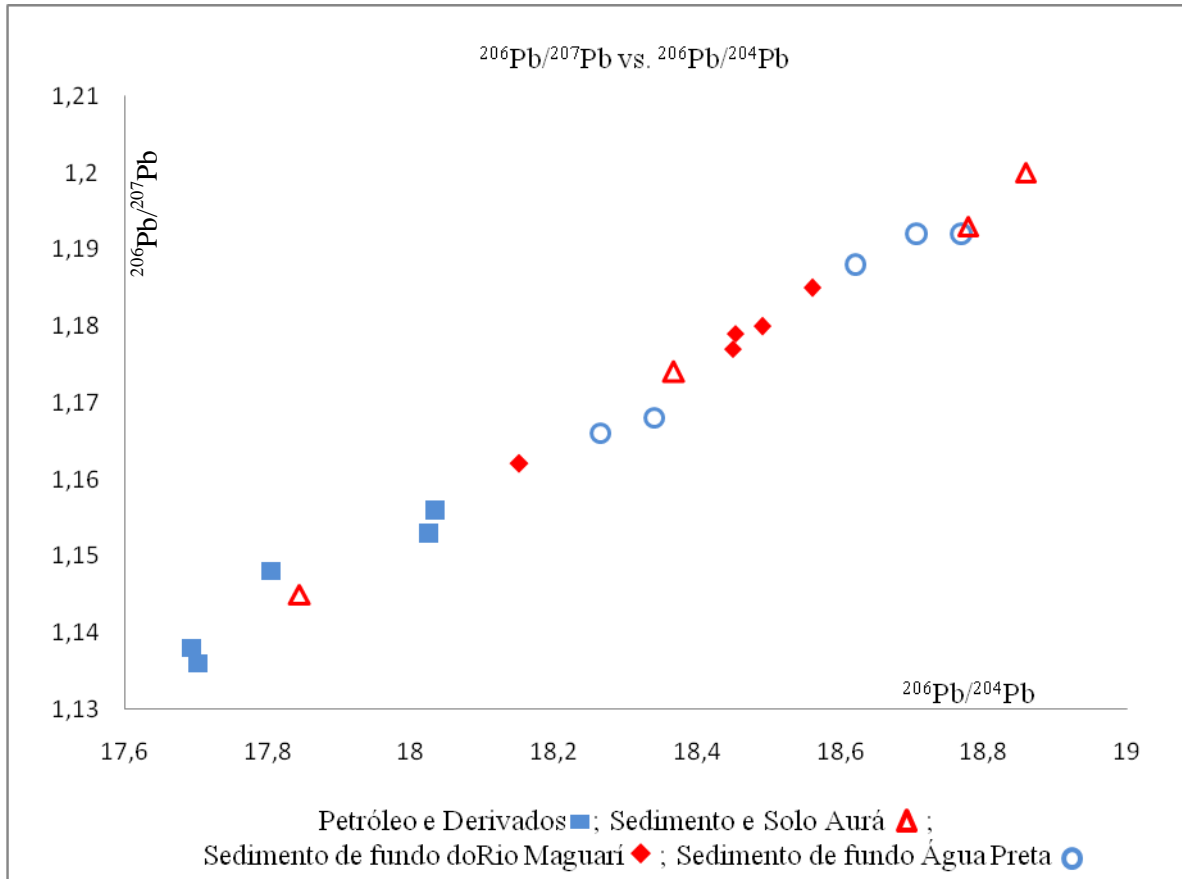


Figura 12: Diagrama das razões isotópicas $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para amostras de petróleo e derivados e amostras de áreas antropizadas na região metropolitana de Belém.

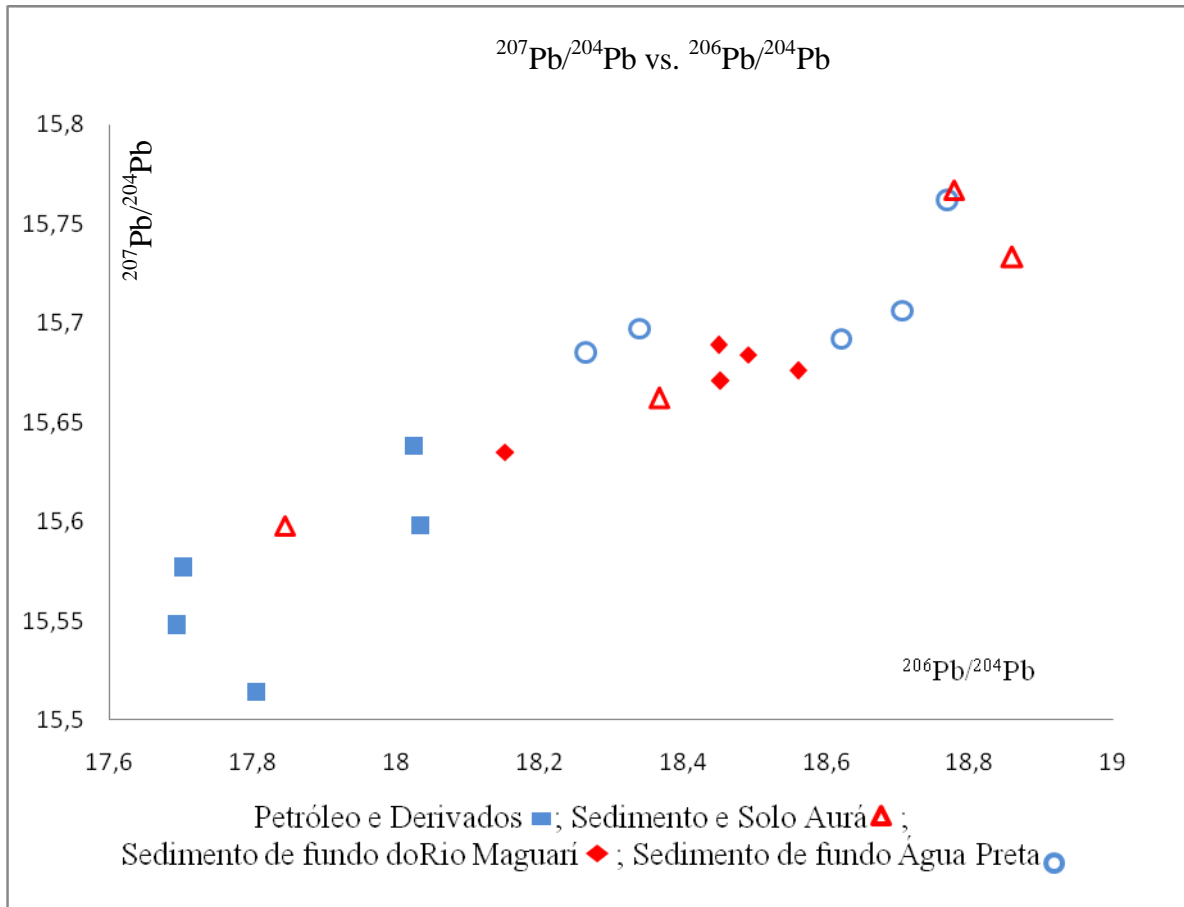


Figura 13: Diagrama das razões isotópicas $^{207}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ vs. $^{206}\text{Pb}/^{204}\text{Pb}$ para amostras de petróleo e derivados e amostras de áreas antropizadas na região metropolitana de Belém.

5.4.3 Composição isotópica do estrôncio

A razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ das amostras analisadas se situa em uma estreita faixa variando entre 0,707 e 0,709. Para a amostra de petróleo a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi de 0,70795, a amostra de biodiesel apresentou razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na ordem de 0,70896. Para a amostra de gasolina a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,70769.

Para as amostras de óleo lubrificante novo e usado não foi significativa a mudança na razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do óleo lubrificante antes e após o uso veicular. A amostra de óleo lubrificante novo apresentou o valor de 0,70812 enquanto que para o óleo lubrificante usado, o valor da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi de 0,70762. Este fato se dá principalmente porque o estrôncio não é um dos metais principais na constituição dos motores automobilísticos, assim sendo a incorporação de estrôncio no óleo lubrificante não foi significativa.

Chama atenção, no entanto, o fato de os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ do petróleo e derivados se situarem em uma estreita faixa (0,707-0,709). Isso permite utilizar a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ como ferramenta adicional no monitoramento de águas naturais, sobretudo de sub-superfície, em áreas de manuseio de petróleo e derivados. Para tanto basta que as rochas percoladas pela água subterrânea possuam valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ diferentes daqueles apresentados pelo petróleo e derivados.

Para avaliar a aplicação da razão isotópica de estrôncio, como um traçador da contaminação ambiental a partir de petróleos e derivados em águas subterrâneas, os resultados analíticos obtidos para as amostras de petróleo e derivados são comparados com os valores da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ encontrados em estudos ambientais em águas subterrâneas, realizados anteriormente.

A composição isotópica do estrôncio, em águas subterrâneas é bastante variável e, em geral, é uma mistura da composição isotópica do estrôncio da água de recarga e da composição isotópica da rocha na qual a água percola. Nas águas subterrâneas de Wisconsin, EUA a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ varia de 0,70741 a 0,71213 (Bullen et al, 1996), enquanto que nas águas subterrâneas da Austrália Collerson et al.(1988), encontraram valores variando entre 0,70446 e 0,71176.

Santos (2000b), em seu trabalho realizado no município de Bragança no Pará, obteve a composição isotópica do estrôncio de diferentes ambientes aquáticos, sendo o primeiro ponto um poço amazonas localizado em uma vila denominada Acarajo, este apresentou razão

$^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de 0,71027 a 0,71364 para esta água subterrânea. O segundo ponto foi um poço tubular localizado na região de um pântano salino, aí a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ foi de 0,70958 a 0,70984 para a água subterrânea do poço tubular. O terceiro ponto denominado Furo do Chato, região que recebe diretamente contribuição de água salina a partir da água do mar, apresentou a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na ordem de 0,70907 a 0,70933.

A partir dos resultados apresentados por Santos (2000b), pode-se verificar que o estrôncio em águas naturais apresenta certa variação dependendo de algumas condições como, por exemplo, a salinidade encontrada, tendo assim, a água coletada do poço amazonas localizado em área continental, razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ superior as amostras coletadas nos demais pontos que recebiam certa influência salina.

Quando comparamos os resultados obtidos por Santos (2000b), com os resultados obtidos para as amostras de petróleo e derivados, constatamos que águas subterrâneas, tendem a apresentar valores distintos dos encontrados nas amostras de petróleo e derivados, principalmente para as águas subterrâneas continentais. Por exemplo, a variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ para as amostras de petróleo e derivados situou-se entre 0,70762 a 0,70896, enquanto que as amostras de água subterrâneas do poço localizado em região continental (portanto sem contribuição de água salina) apresentaram valores variando entre 0,71027 a 0,71364. Por sua vez, já o poço tubular localizado em área que recebia contribuição de águas salinas apresentou variação da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ entre 0,70958 a 0,70984.

O parâmetro $\delta^{87}\text{Sr}$, pode ser utilizado para melhor comparar os dados isotópicos do estrôncio da região bragantina, com aqueles fornecidos pelo petróleo e seus derivados. Este parâmetro é calculado pela equação abaixo utilizando como referência o valor atual da razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ na água do mar.

$$\delta^{87}\text{Sr} \text{ ‰} = \left\{ \left[\left(\frac{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{água}}}{^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}_{\text{mar}}} \right) - 1 \right] \times 1000 \right\}$$

Utilizando o valor de 0,70920 para a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ da água do mar proposto por Naftz et al. (1997), observa-se que o petróleo e derivados apresentariam os valores negativos de $\delta^{87}\text{Sr}$ (-2,23 a -0,34 ‰), enquanto que para a água subterrânea com influência marinha eles seriam ligeiramente positivos (0,54 a 0,90 ‰). Por sua vez, os valores obtidos para a área sem influência marinha são francamente positivos (1,51 a 6,26 ‰).

Os valores positivos de $\delta^{87}\text{Sr}\text{‰}$ que, em geral, apresentam as águas subterrâneas que percolam nas rochas continentais, mostram que existe um razoável contraste com os valores

negativos apresentados pelo petróleo e derivados. Dessa forma, a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ de águas naturais pode se tornar uma ferramenta alternativa para o monitoramento ambiental em áreas de manuseio e armazenamento petróleo e derivados, sobretudo em locais onde essa atividade foi abandonada e a biodegradação dos poluentes orgânicos apagou a pluma de contaminação do registro ambiental dessa atividade.

6 CONCLUSÕES

A aplicação de técnicas de dissolução de amostra para material inorgânico, no petróleo e em seus derivados, mostrou resultados satisfatórios a despeito do longo tempo envolvido, em alguns casos, no tratamento da amostra. Com isso foi possível a determinação das composições isotópicas do chumbo e do estrôncio nos hidrocarbonetos estudados, utilizando técnicas de dissolução de amostra usuais no Laboratório de Geologia Isotópica da UFPA.

A separação cromatográfica do chumbo e do estrôncio utilizando resina específica de Sr (Sr.Spec), se apresentou aceitável no procedimento para as amostras de petróleo e de seus derivados. Trata-se de um procedimento relativamente simples, que envolve um menor consumo de reagentes. No entanto, chama-se atenção para a quantidade de óleo lubrificante novo utilizado para a análise isotópica do chumbo, considerando o teor desse elemento nessa substância. Acredita-se que pode ter havido algum erro na determinação da concentração de chumbo especificamente nessa substância. Não foi possível investigar essa hipótese devido à falta de infra-estrutura adequada. Assim, recomenda-se a investigação desse problema para sua elucidação.

A composição isotópica de chumbo obtida nas amostras de petróleo e derivados com a razão $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ apresentou os seguintes valores: petróleo (1,156), biodiesel (1,153), gasolina (1,136), óleo lubrificante novo (1,148) e o óleo lubrificante usado (1,138). Demonstra tais valores semelhantes àqueles determinados na região metropolitana de Belém e atribuídos a fontes antropogênicas. Por outro lado, eles são bastante distintos dos valores encontrados para fontes geogênicas ($\sim 1,192$) nesta mesma região. Essas diferenças nos valores da razão $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ tornam possível o uso da composição isotópica de chumbo para investigar eventual contribuição antropogênica em sedimentos e solos, proveniente do manuseio, armazenamento e transporte de petróleo e derivados.

Estes dados permitem ainda construir uma hipótese de trabalho para explicar o fato dos valores da razão $^{206}\text{Pb}/\text{Pb}^{207}$ decrescerem de 1,192 para 1,166 nos sedimentos de fundo do lago Água Preta, na região metropolitana de Belém, na medida em que a amostragem desses sedimentos se aproxima da área urbanizada. Nessa área existe um intenso trânsito de veículos gerando fuligem pela queima de combustível fóssil e pelo atrito de pneus com o asfalto (ambos derivados de petróleo). Esse material particulado poderia ser transportado para o lago pelas enxurradas ou precipitado como aerossol durante as chuvas. Assim, sugere-se que essa hipótese de trabalho venha a ser testada.

Para a razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ obtida nas amostras de petróleo e derivados, os valores encontrados foram os seguintes: petróleo (0,70795), biodiesel (0,70896), gasolina (0,70769), óleo lubrificante novo (0,70812) e óleo lubrificante usado (0,70762).

Utilizando o parâmetro $\delta^{87}\text{Sr}\text{‰}$ para comparar a composição isotópica do estrôncio em petróleo e derivados com aqueles de água subterrâneas na região bragantina, no estado do Pará, observa-se que os valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ do petróleo e derivados são negativos, enquanto que da água subterrânea são positivos. Considerando a significativa diferença apresentada nos valores de $\delta^{87}\text{Sr}$, acredita-se que a composição isotópica do estrôncio pode ser empregada como uma ferramenta alternativa para o monitoramento de água subterrânea em áreas onde ocorre ou ocorreu o armazenamento e o manuseio de petróleo e derivados.

REFERÊNCIAS

- Aily, C. 2002. *Caracterização isotópica de Pb na atmosfera: um exemplo da cidade de São Paulo*. Instituto de Geociências, USP-São Paulo. 76p. (Dissertação de Mestrado).
- Amigo, N.A. 1998 . *Propriedade das normas de lançamento de esgoto*, MS/Fundação Oswaldo Cruz. ENSP/DSSA. 92p. (Dissertação de Mestrado).
- Amorim, F.A.; Lima, D.C.; Santos, D.S.S.; Texeira, L.S.G.; Ferreira, S.L.C. 2006. Determinação de metais pesados em óleo lubrificante utilizando FAAS multielementar sequencial. UFBA. Instituto de Química. *Sociedade Brasileira de Química*, 29ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química.
- Belúcio, E.F.; Moura, C.A.V.; Gaudette, H.E.; Estumano, G.S. 2000. *Determinação da composição isotópica de chumbo em sedimentos de fundo do Furo do Maguari* (Distrito de Icoaraci, Belém-Pa). In Congresso Brasileiro de Química, 40., Recife. *Boletim de Resumos*. ABQ. p. 96-97.
- Bollöfer, A; Chisholm, W and Rosman, K.J.R. 1999. *Sampling aerosols for lead isotopes on a global scale*. *Analytical Chimica* 390:227-235.
- Bollhöfer, A. & Rosman, K.J.R. 2000. Isotopic sources signatures for atmospheric lead: The Southern Hemisphere. *Geochem. Cosmochim. Acta* 64: 3251-3262.
- Brain, M. “*Como funcionam os motores a diesel*”. 01 de abril de 2000. Disponível em: <http://carros.hsw.com.br/diesel.htm> acesso em 16 de maio de 2007.
- Bullen, T.D.; Krabbenhoft, D.P.; Kendall, C. 1996. Kinetic and mineralogic controls of the evolution groundwater chemistry and $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ in a sandy silicate aquifer, northern, Wisconsin – *Geochem. Cosm. Acta.*, 60: 1807-1821
- Campos, A.C.; Leontsinis, E. 1990. *Petróleo e derivados: obtenção, especificações, requisitos de desempenho*, JR. Editora Técnica Ltda, Rio de Janeiro, 94p.
- Carreteiro, R.P.; Belmiro, P.N.A. 2006. *Lubrificantes & lubrificação industrial*. Editora: Interciência (IBP). 504p.
- Carvalho, M.C. 2001. *Investigação do registro histórico da composição isotópica do Pb e da concentração de metais pesados em testemunhos de sedimentos no lago água preta, região metropolitana de Belém – Pa*, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 85p. (Dissertação de Mestrado).

Carvalho, L.S.; Texeira, L.S.G.; Novaes, A.S.; Lopez, R.V.; Santos, E.G.; Costa, A.C.S. 2007. *Influência da Ação Múltipla dos metais Fe, Ni e Cu, em Gasolina, na formação de Goma utilizando Planejamento Fatorial*. Universidade de Salvador/Universidade Federal da Bahia. 4º PDPETRO.

Casarini, D.C.P.; Dias, C.L.; Lemos, M.M.G. 2001. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo*, CETESB, Série relatórios ambientais, 232p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO (CETESB) 2001. *Relatório de estabelecimento de valores orientadores para solos e águas subterrâneas no estado de São Paulo*, Série relatórios ambientais, 232p.

Collerson, K.D.; Ullman, W.J.; Jorgersent, T. 1988. Groundwaters with unradiogenic $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ratios in the Great Artesian Basin, Australia. *Geology*, 16: 59-63.

COMBUSTÃO DE COMBUSTÍVEIS LÍQUIDOS. Disponível em: <http://pt.wikipedia.org/wiki/combustivel>. Acesso em 14 de maio de 2007.

Correa, C. 1989. *O Petróleo*. Disponível em <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum>. Acesso em 15 de junho de 2007.

Corseuil, H. X. & Alvarez, P. J. J. 1996. *Natural biorremediation perspective for BTX contaminated groundwater in Brazil*. *Water Science & Technology*, 35:9-16.

Doe, B.R. 1970. *Lead isotopes*. Springer-Verlag, Berlin, Heilderberg and New York. 137p.

Dörr, H. & Münnich, K. O. 1991. *Lead and cesium transport in european forest soils*. *Water Sci. Air Pollut.* 57: 809-818.

Emmanuel S. and Erel Y. 2002. *Implications from concentrations and isotopic data for Pb partitioning processes in soils*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 66, 2517-2527.

Erel, Y. & Paterson, C.C. 1994. *Lekage of industrial lead into hydrocycle*. *Geochim. Cosmochim, Acta*.

Erel, Y; Veron, A., and Halicz, L. 1997. *Tracing the transport of anthropogenic Pb in the atmosphere and in soils using isotopic ratios*. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61, 4495-4506.

Erel Y. 1998. *Mechanisms and velocities of anthropogenic Pb migration in Mediterranean soils*. *Environ. Res.*, 78A, 112-117.

Erel, Y; Dubowski, Y; Halicz, L; Erez, J and KAUFMAN, A. 2001. *Lead concentrations and isotopic ratios in the sediments of the Sea of Galilee*. *Environ. Sci. & Technol.* 35, 292-299.

Faure, G. 1986. *Principles of isotope geology*. 2Ed. New York, Jhon Wiley & Sons, Inc 589p.

Ferreira, J.C.; Freitas, A.A.; Seneda, J.A.; Carvalho, F.M.S.; Abrão, A. 2008. *Recuperação de Chumbo-208 Radiogênico de Resíduo Contendo Tório e Terras Raras*. 18° CBECiMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Porto de Galinhas, PE, Brasil.

FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br>. Acesso em 16 de maio de 2007.

FICHA DE INFORMAÇÃO DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO. Disponível em: [http://www.higieneocupacional.com.br/download/oleo diesel](http://www.higieneocupacional.com.br/download/oleo_diesel) . Acesso em 07 de agosto de 2010.

Franken, R.O.G.; Baars, A.J.; Crommentuijn, G.H.; Otte, P. 1999. *A proposal for revised intervention value for petroleum hydrocarbons (minerale oils) on base of fraction of petroleum hydrocarbons*; Holanda, RIUM report nº 711701015, 58p.

Freeze, R. A. & Cherry, J. A. 1979. *Groundwater*. Prentice-Hall, Englewood Chiffs, New Jersey, USA, 601pg.

Gaudette, H. E. 1999. *Introdução à amostragem e metodologia analítica em estudos ambientais. Curso Especial. Curso de pós graduação em geoquímica e geologia*. Centro de Geociências. Universidade Federal do Pará (Apostila).

Gióia, S.M.C.L. 2004. *Caracterização da assinatura isotópica de Pb atual na atmosfera e no sistema lacustre do Distrito Federal e pré-antropogênica em Lagoa Feia – GO*, Brasília, Universidade de Brasília. Instituto de Geociências. (Tese de Doutorado).

Hartikainen, H. & Kerko, E. 2009. *Lead in various chemical pools in soil depth profiles on two shooting ranges of different age*. Boreal Environment Research, vol. 14, Finland.

Horwitz, E.P.; Dietz, M.L.; Fisher, E.D. 1991. Separation and preconcentration of strontium from biological and environmental samples by extraction chromatographic using a crown ether. *Anal. Chem.*,63,522.

Kabata, A. & Pendias, H. 1985. *Trace elements in soils and plants*, Raton, Estados Unidos, 315p.

Kalichevsky, V. A & Kobe K.A. 1956. *Petroleum Refining with Chemicals*, Elsevier Publishing Company, London.

Luck, J.M. & Othman, D.B. 2002. *Trace elements and Pb isotope variability during rainy events in the NW Mediterranean: constraints on anthropogenic and natural sources*. *Chemical Geology* 182:443-460.

Malamud, E. S. T; Amorim, C. J.J.; Rosário, M.; Corseuil, H.X. 2005. *Avaliação da atenuação natural dos contaminantes BTEX e Etanol em um derrame controlado de gasolina através do balanço de massa*. 23° Congresso de Engenharia Sanitária e Ambiental.

Matos, A.T.; Costa, L.M.; Fontes, M.P.F.; Marinez, J.A.; Ferreira, P.A. 1995. *Fatores de retardamento e coeficiente de dispersão-difusão dos metais zinco, cádmio, cobalto e chumbo em solos do município de Viçosa – MG: I - curvas de eluição dos metais, II – correlação com algumas propriedades físicas do solo*. Congresso de Ciências do Solo.

Melo, A.M.L.; Melo, M.P.R.; Moura, E.M.; Neto, J.M.M. 2006. Mineralização e quantificação dos metais em óleos isolantes. *Sociedade Brasileira de Química*, 29ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química.

Mendes, R. 1993. Exposição ocupacional ao benzeno e seus efeitos sobre a saúde dos trabalhadores. *Revista da Associação Médica do Brasil*, 245-256.

Meurer, E.J.E. 2000. *Fundamentos de Química dos Solos*, Ed: Gênese, Porto Alegre, RS, 174p.

Monte, A.D.M.O. 2001. *Estudo da interação do dodecanotiol e do ácido hexanóico com o cobre e sua influência na degradação do óleo diesel*. PUC - Rio. 305p. Tese de Doutorado.

Moraes, R.P; Figueiredo, B.R. and Lafon, J.M. 2004. *Pb-isotopic tracing of metal-pollution sources in the Ribeira Valley, southeastern Brazil*. *Terrae* 1(1):A19-A26.

Morales, G.P. 2002. *Avaliação dos riscos de poluição dos recursos hídricos, solos e sedimentos na área do depósito de lixo do Aurá*. Belém, Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 220p. (Tese de Doutorado).

Moreiral, A.S.; Duarte, M.M.L.; Macedo, G.R.; Nandenha, J. 2007. *Biossorção do ferro presente em óleo lubrificante usado pelo Sargassum – SP*, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Departamento de Engenharia Química, 4º PDPETRO, 4:21-24.

Moura, C.A.V.; Gaudette, H.E.; Carvalho, M.C.; Morales, G .P. 2004. The use of lead isotope composition as a tool to investigate the anthropogenic impacts on the environment in the metropolitan region of Belém (PA). *Terr . Geosciences, Geography and the Environment*, Brasil, v. 1, n. 1, p. 9-18,

Naftz, D.L.; Peterman, Z.E.; Spangler, L.E. 1997. Using $\delta^{87}\text{Sr}$ values to identify sources of salinity to a freshwater aquifer, Greater Aneth Oil Field, Utah, USA *Chem. Geol.* 141: 195-209

Niagru, J.O. 1989. *A global assessment of natural sources of atmospheric trace metal*. *Nature* 338:47-49.

ÓLEOS VEGETAIS. Disponível em:
http://www2.petrobras.com.br/Petrobras/portugues/perfil/Perfil_biodisel.asp. Acesso em 02 de março de 2010.

Oliveira, L.I. & Loureiro, C.O. 1998. *Contaminação de aquíferos por combustíveis orgânicos em Belo Horizonte: Avaliação preliminar*. X Congresso Brasileiro de Águas Subterrâneas.

Pedrozo, A. F. M. 2002. *O Petróleo* – Disponível em <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum>. Acesso em 15 de junho de 2007.

Pereira, A.T.N. & Alves, J.J.N. *Aperfeiçoamento da Tecnologia do Craqueamento Catalítico do Petróleo por Técnicas da Simulação Numérica*. Universidade de Campina Grande. Departamento de Engenharia Química. Centro de ciências e tecnologias.

PETROBRAS S.A. (PETROBRAS). 2003. *Petróleo Brasileiro*. Disponível em <http://www.petrobras.com.br>. Acesso em 28 de julho de 2006.

Picarelli, S. 2003. *Avaliação da contaminação de solos por hidrocarbonetos e metais pesados em diques de contenção, Porto Alegre – RS*. Universidade federal do Rio Grande do Sul. 107p. (Dissertação de Mestrado).

Pin, C & Bassin, C. 1992. Evaluation of a strontium – specific extration chromatographic method for isotopic analysis in geological materials. *Anal. Chim. Acta.*, 298: 209-217.

PORTARIA 518/2004. Potabilidade de água, *Ministério da Saúde*, 25 de março de 2004.

Restlé, A. 1994. *O Petróleo* – tradução e adaptação MELLO, M.R.; HESSEL, M.H.R.; SOLDAN, A.L. Rio de Janeiro-RJ, 160p.

Reyes, L. G. 2003. *O Petróleo* - Disponível em <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum>. Acesso em 15 de junho de 2007.

Rocha, A.J.D. 1973. *Perfil Analítico de Chumbo*, Rio de Janeiro – RJ. Departamento Nacional de Produção Mineral.

Rodrigues, O.O.A. 2001. *Artigos – posto de gasolina*. Disponível em www.usinadeletras.com.br. Acesso em 16 de março de 2007.

Rose, A.; Hawres, H.; Wbb, J.S. 1979. *Geochemistry in mineral exploration*. Academic Press. England, 2ª Ed., 657p.

Saint’Pierre, T.D. 2004. *Desenvolvimento de Métodos analíticos para determinação de metais traços em álcool combustível e gasolina por espectrometrias de absorção atômica e de massa com plasma indutivamente acoplado*. Universidade Federal de Florianópolis. 124p. (Dissertação de Mestrado).

Santos, 2000a. PETRÓLEO. Disponível em <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum> - Acesso em 15 de junho de 2007.

Santos, A.B.B. 2000b. *Determinação da razão isotópica $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ em águas naturais e sua aplicabilidade na investigação da influência da água do mar em águas subsuperficiais de zonas costeiras na região bragantina-Pa*. Universidade Federal do Pará. Centro de Geociências. 77p. (Dissertação de Mestrado).

Silva, R.L.B. 2002. Estudo da contaminação de poços rasos por combustíveis orgânicos e possíveis conseqüências para a saúde pública no município de Itaguaí, Rio de Janeiro, Brasil. Disponível em <http://www.scielo.org>. Acesso em 07 de setembro de 2007. pp. 1599-1607

Silveira, E.L.C.; Coelho, R.C.; Francisco, A.A.J.; Moura, E.M. 2002. Purificação de óleos lubrificantes usados provenientes de ônibus urbanos que circulam em Teresina-PI, UFPi. *Sociedade Brasileira de Química*, 29ª Reunião da Sociedade Brasileira de Química.

Speers, G. C. & Whitehead, E. V. 1969. *Emergências Químicas*. Disponível em <http://www.saopaulo.sp.gov.br/emergenciasquimicas>. Acesso em 17 de maio de 2007.

Speight, S. 2000. *Metais Pesados*. Disponível em <http://www.mundodoquimico.hpg.com.br>. Acesso em 16 de maio de 2007.

Tissot B. P. & Welt. D. H. 1984. *Emergências Químicas*. Disponível em <http://www.mundodoquimico.hpg.com.br>. Acesso em 16 de maio de 2007.

Tonietto, A. 1995. *Petróleo*. Disponível em <http://www2.dbd.puc-rio.br/pergamum>. Acesso em 15 de junho de 2007.

TOXICOLOGIA DOS METAIS PESADOS. Disponível em <http://www.mundodoquimico.hpg.com.br>. Acesso em 02 de agosto de 2006.

Wiedemann, L.S.M.; Araujo, F.C.; Springer, M.V. 2004. *Adulteração de Gasolina*. 4º Encontro do Programa de Formação de Recursos Humanos para o setor de Petróleo e Gás. Agência Nacional de Petróleo/Universidade Federal do Rio de Janeiro.