

**Universidade Federal do Rio de Janeiro Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química**



Raísa Rodrigues Gioia

**DETERMINAÇÃO DAS FORMAS DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE ÓLEO CRU
UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Rio de Janeiro 2016

**Universidade Federal do Rio de Janeiro Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza
Instituto de Química**



Raísa Rodrigues Gioia

**DETERMINAÇÃO DAS FORMAS DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE ÓLEO CRU
UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA
INDUTIVAMENTE ACOPLADO**

Trabalho de conclusão do curso de Química com Atribuições Tecnológicas do Instituto de Química, Centro de Ciências Matemáticas e da Natureza, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos para a conclusão da graduação em Química.

Orientadores: Fernanda Veronesi Marinho Pontes
Manuel Castro Carneiro

**Rio de Janeiro
2016**

G496

Gioia, Raísa Rodrigues.

Determinação das formas de Arsênio em amostras de óleo cru utilizando a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado / Raísa Rodrigues Gioia – Rio de Janeiro: UFRJ/IQ, 2016.

34f.;il

Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Química, Programa de Química com Atribuições Tecnológicas, Rio de Janeiro, 2016.

Orientadores: Fernanda Veronesi Marinho Pontes e Manuel Castro Carneiro.

1. Especificação de arsênio. 2. Petróleo. 3. ICP-MS. 4. Óleo cru. I. Pontes, Fernanda Veronesi Marinho. (Orient.). II. Carneiro, Manuel Castro. (Orient.). III. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Instituto de Química. Programa de Química com Atribuições Tecnológicas. IV. Título.

CDD: 544.6

AGRADECIMENTOS

Antes de mais nada, tenho que agradecer a Deus por permitir que eu chegasse ao dia de hoje e por colocar tantas pessoas maravilhosas em minha vida que me ajudaram ao longo do caminho até aqui.

Agradeço especialmente a minha mãe, Cláudia, por todo o amor, cuidado, carinho, amizade e perseverança ao educar a mim e minha irmã. Sei de todo seu esforço para fazer com que fossemos seres humanos melhores e nunca esquecerei o quanto teve que lutar para que eu chegasse aonde estou hoje. Sou muito agradecida por tudo que fez e ainda faz por mim. Te amo, mãe.

À minha irmã, Natasha, que apesar das briguinhas sempre esteve ao meu lado me apoiando e ajudando em todos os momentos da minha vida. Agradeço pela sua amizade e amor.

Ao meu pai, Angelo, pelo apoio e amor.

Aos meus avós, Marília, Nilka e Angelo, por serem como pais para mim. Obrigada por todo a dedicação de vocês ao ajudar na minha criação. Amo vocês!

Ao meu namorado, Guilherme, que apesar de ter me encontrado no meio dessa jornada me ajudou em tudo que pode. Obrigada pelo companheirismo, pela paciência nos momentos de irritação, pelo apoio quando achei que não conseguiria, pela sua amizade, confiança e amor. Te amo!

A minha orientadora, Fernanda Veronesi, sempre dedicada e disponível. Agradeço por ter sido uma orientadora maravilhosa, que me ajudou ao longo de todo o trabalho e sempre me incentivou com palavras de carinho. Obrigada por sua dedicação, carinho, amizade, profissionalismo e preocupação.

Ao meu orientador, Manuel Carneiro. Obrigada pela sua orientação, dedicação, confiança e profissionalismo.

À Dra Maria Inês Couto Monteiro, pela grande contribuição na correção desse trabalho.

Ao Centro de Tecnologia Mineral por todo apoio instrumental para a realização deste trabalho de conclusão de curso.

Aos colegas da COAM que me ajudaram em tudo que precisei.

Aos amigos, que apesar da distância sempre se fazem presentes em minha vida dando apoio e força.

À banca examinadora, por aceitar o convite, por suas críticas e contribuições.

Obrigada a todos!

RESUMO

PROJETO DE CURSO

TÍTULO: DETERMINAÇÃO DAS FORMAS DE ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE ÓLEO CRU UTILIZANDO A TÉCNICA DE ESPECTROMETRIA DE MASSA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.

ALUNA: Raísa Rodrigues Gioia

ORIENTADORES: Fernanda Veronesi Marinho Pontes, DQA- Instituto de Química-UFRJ
Manuel Castro Carneiro, CETEM-UFRJ

COLABORADORES:

O termo petróleo e seus derivados compreende o óleo cru e suas frações obtidas por destilação, extração com solvente ou filtração; gás natural e gás natural condensado e produtos finais como combustíveis e óleos lubrificantes. A composição química dos petróleos e suas propriedades físicas apresentam uma grande variação. No geral, sua composição consiste de uma mistura de hidrocarbonetos (parafínicos, naftênicos e aromáticos) com certa quantidade de metais e metalóides.

Os metais mais abundantes no petróleo são níquel (Ni), vanádio (V) e ferro (Fe), e estão presentes em concentrações que variam entre 10 ppm e 1000 ppm. Outros elementos, como chumbo (Pb), bário (Ba), estanho (Sn), prata (Ag), cobalto (Co), cobre (Cu), molibdênio (Mo), titânio (Ti) e zinco (Zn) estão presentes em concentrações que variam entre 1 ppm e 50 ppm. Além destes, estão presentes também mercúrio (Hg) e arsênio (As) em concentrações menores.

Os metais e metalóides presentes no petróleo muitas vezes influenciam negativamente o desempenho dos produtos e também o processo de refino do petróleo.

Arsênio (As) é um desses possíveis metalóides presentes na composição do petróleo. Ele apresenta alta toxicidade, contribui para o envenenamento de alguns catalisadores utilizados nos processos de refino e também diminui a estabilidade térmica dos produtos derivados do petróleo devido à sua participação em reações de oxidação.

Muitas técnicas já foram estudadas para a especiação de As em diversas matrizes. Essas técnicas podem envolver ou não um pré tratamento da amostra. No petróleo, no entanto, poucos estudos foram realizados para a especiação de As.

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a especiação operacional de As em petróleo (ou óleo cru). A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foi utilizada para a quantificação de As total (AsT) na amostra *in natura* e nas suas frações dissolvida, particulada e volátil. Um sistema de alta pressão e temperatura (HPA-S) foi utilizado para a decomposição da amostra. Os parâmetros instrumentais do HPA-S foram otimizados, e as concentrações de carbono residual total em todos os testes foram sempre $\leq 0,30\%$ m/m. As frações dissolvida e particulada foram obtidas através da filtração da amostra *in natura*, e a fração volátil a partir do borbulhamento de ar. Na fração dissolvida também foi realizada uma extração com ácido acético (CH₃COOH) para a determinação de As inorgânico. Arsênio orgânico foi determinado pela diferença de As total na fração dissolvida e As inorgânico. Os limites de detecção e quantificação foram de 0,02 $\mu\text{g L}^{-1}$ e 0,06 $\mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. A repetibilidade para a determinação de AsT na amostra *in natura* foi considerada satisfatória (RSD = 9,9%, n = 5). Duas amostras de petróleo foram analisadas. A soma das concentrações de AsP + AsD + AsV foram semelhantes às concentrações determinadas de AsT para ambas as amostras (teste t, nível de confiança de 95%).

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	8
2. REVISÃO BILIOGRÁFICA.....	10
2.1 Petróleo e seus derivados.....	10
2.2 A química do arsênio e sua toxicidade.....	12
2.3 Arsênio e o petróleo.....	14
2.4 Especificação de arsênio.....	15
3. OBJETIVO GERAL.....	18
3.1 Objetivos específicos.....	18
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
4.1 Instrumental.....	19
4.2 Reagentes, soluções e amostras.....	21
4.3 Procedimentos.....	22
4.3.1 Preparação da amostra para a determinação das formas de arsênio...22	
4.3.2 Decomposição das amostras de óleo cru <i>in natura</i> para a determinação da concentração de AsT.....23	
4.3.3 Determinação do teor de carbono residual (TCR) nas amostras digeridas para o estudo do método de decomposição.....23	
4.3.4 Determinação da concentração de As nas frações particulada (AsP) e dissolvida (AsD) da amostra de óleo cru.....23	
4.3.5 Determinação da concentração de As na fração volátil (AsV) de amostras de óleo cru.....24	
4.3.6 Determinação da concentração de As inorgânico (AsI) na fração dissolvida da amostra de óleo cru 2.....24	
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	25
5.1 Otimização de parâmetros instrumentais para a decomposição de amostra de óleo cru no HPA-S.....25	
5.2 Determinação da concentração de AsT em amostras de óleo cru.....26	
5.3 Determinação das concentrações de As nas frações particulada (AsP) e dissolvida (AsD) em diferentes amostras de óleo cru utilizando diferentes membranas filtrantes.....27	
5.4 Determinação da concentração de As na fração volátil (AsV) de amostras de óleo cru.....28	

5.5 Comparação entre os resultados de As obtidos nas frações dissolvidas (AsD), particuladas (AsP) e voláteis (AsV) e os de AsT obtidos para as amostras de óleo cru <i>in natura</i>	29
5.6 Determinação da concentração de As inorgânico (AsI) na fração dissolvida da amostra de óleo cru 2.....	30
5.7 Determinação da concentração de As orgânico (AsO) na fração dissolvida da amostra de óleo cru 2.....	31
6. CONCLUSÃO.....	32
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	33

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURA

AsD - Arsênio da fração dissolvida

AsI – Arsênio inorgânico

AsO - Arsênio orgânico

AsP - Arsênio da fração particulada

AsT - Arsênio total

AsV - Arsênio da fração volátil

API - American Petroleum Institute

ES-MS- Espectrometria de massa com eletronebulização

ET AAS- Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

ET-ICP-MS- Atomização eletrotérmica hifenada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

FAAS- Espectrometria de absorção atômica com chama

IC- Cromatografia iônica

IC-HG-ICP-OES- Cromatografia iônica hifenada a geração de hidretos e detecção por espectrometria de emissão com plasma indutivamente acoplado

ICP-MS - Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado

ICP-OES- Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado

HG-AAS- Geração de hidreto com detecção por espectrometria de absorção atômica

HG-AFS- Geração de hidretos com detecção por espectrometria de fluorescência atômica

HG- GC- Geração de hidretos acoplado à Cromatografia a gás

HG-ET AAS- Geração de hidretos acoplado à espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

HPA - High Pressure Asher

HPLC- Cromatografia líquida de alta eficiência

LD- Limite de detecção

P.A- Para análise

RSD- Desvio padrão relativo

TCR - Teor de carbono residual

1. INTRODUÇÃO

A composição química do petróleo é muito variada e depende da sua origem geológica. No geral, sua composição consiste de uma mistura de hidrocarbonetos (parafínicos, naftênicos e aromáticos) com certa quantidade de metais e metalóides.

O petróleo é submetido a processos de refino, que têm como objetivo obter produtos de maior valor agregado, como gasolina, diesel, nafta, entre outros. Sendo assim, é desejável que os produtos apresentem o melhor desempenho possível de acordo com sua função no mercado. Os metais e metalóides presentes no petróleo muitas vezes influenciam negativamente o desempenho dos produtos e também o processo de refino do petróleo.

Arsênio (As) é um desses possíveis metalóides presentes na composição do petróleo. Ele apresenta alta toxicidade, contribui para o envenenamento de alguns catalisadores utilizados nos processos de refino e também diminui a estabilidade térmica dos produtos derivados do petróleo devido à sua participação em reações de oxidação (BRANDÃO *et al.*, 2006).

As características de um elemento, tais como mobilidade, disponibilidade e toxicidade estão diretamente relacionadas às suas diferentes formas químicas numa matriz. Sendo assim, é possível entender o interesse em determinar as diferentes espécies de um elemento. Por isso, a cada dia, a especiação química se mostra mais importante, já que esta possibilita a determinação e quantificação das diferentes espécies de um determinado elemento. (CARVALHO *et al.*, 2003).

Muitas técnicas já foram estudadas para a especiação de As em diversas matrizes. Essas técnicas podem envolver ou não um pré tratamento da amostra. No petróleo, no entanto, poucos estudos foram realizados para a especiação de As.

O presente trabalho apresenta um estudo sobre a especiação operacional de As em petróleo (ou óleo cru). A técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) foi utilizada para a quantificação de As total (AsT) na amostra *in natura* e nas suas frações dissolvida, particulada e volátil. Um sistema de alta pressão e temperatura (HPA-S) foi utilizado para a decomposição da amostra. As frações dissolvida e particulada foram obtidas através da filtração da amostra *in natura*, e a fração volátil a partir do borbulhamento de ar. Na fração dissolvida também foi realizada uma extração com ácido acético (CH₃COOH) para a determinação de As inorgânico. Arsênio orgânico foi determinado pela diferença de As total na fração dissolvida e As inorgânico. A Figura 1 representa o diagrama da análise de especiação operacional para a determinação das formas de arsênio nas frações obtidas.

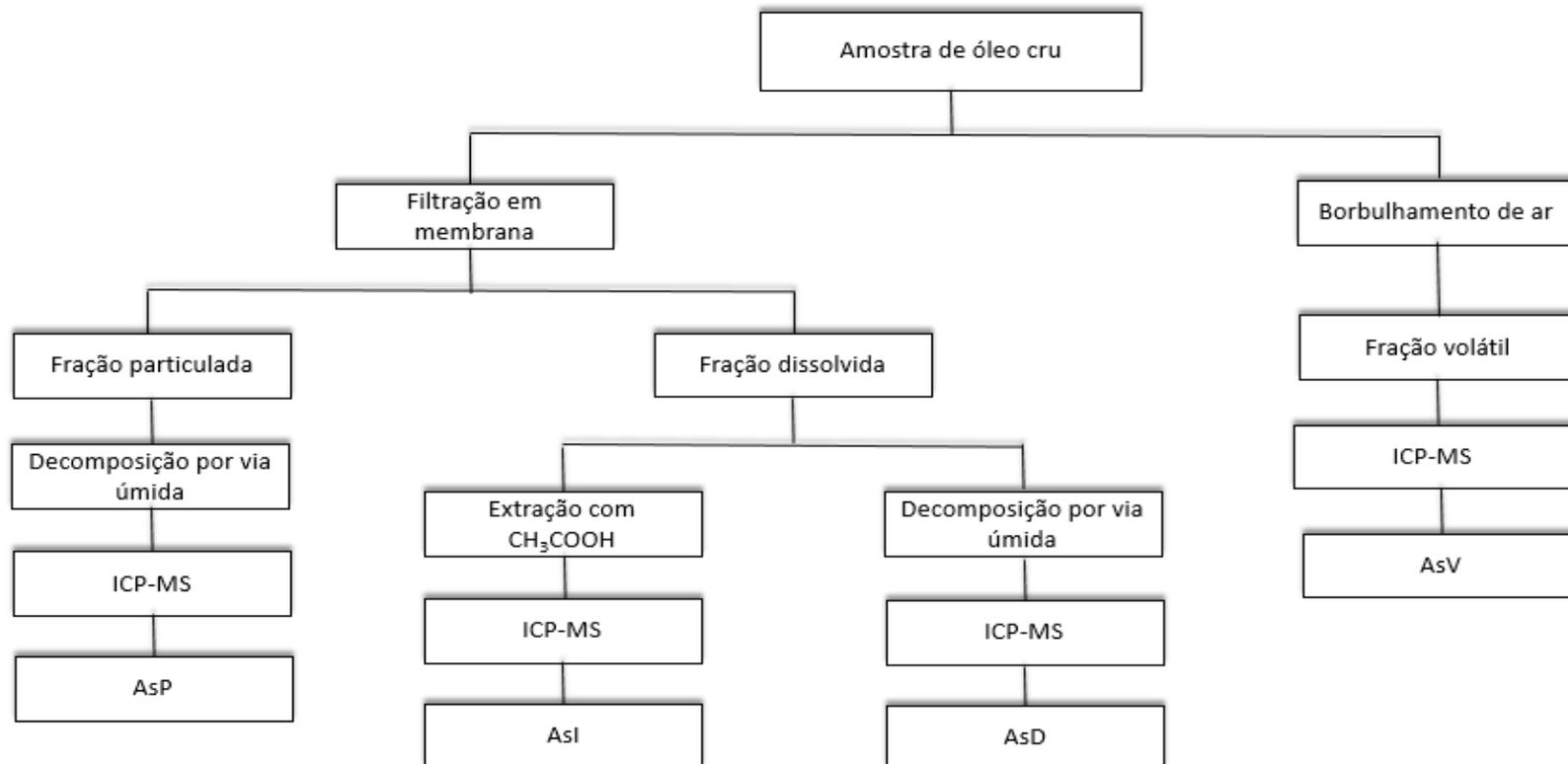


Figura 1. Diagrama da análise de especiação operacional para determinação das formas de arsênio nas frações obtidas. AsP- Arsênio da fração particulada; AsV- Arsênio da fração volátil; AsD- Arsênio da fração dissolvida; AsI- Arsênio inorgânico; ICP-MS- Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A revisão bibliográfica apresentada a seguir traz informações de diversos estudos sobre a especiação de arsênio em diferentes matrizes bem como as técnicas utilizadas para sua quantificação.

2.1. Petróleo e seus derivados

O termo petróleo e seus derivados compreende o óleo cru e suas frações obtidas por destilação, extração com solvente ou filtração; gás natural e gás natural condensado e produtos finais como combustíveis e óleos lubrificantes.

A composição química dos petróleos e suas propriedades físicas apresentam uma grande variação. Essa variação é devido às diferentes origens geológicas desses petróleos. Já foram detectadas mais de dez mil moléculas orgânicas diferentes, mas a maior parte consiste de hidrocarbonetos saturados e insaturados de cadeia linear e, em menor quantidade, hidrocarbonetos cíclicos e moléculas contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e metais (SPEIGHT, 1999; EPA, 2001).

Os metais mais abundantes no petróleo são níquel (Ni), vanádio (V) e ferro (Fe), e estão presentes em concentrações que variam entre 10 ppm e 1000 ppm. Outros elementos, como chumbo (Pb), bário (Ba), estanho (Sn), prata (Ag), cobalto (Co), cobre (Cu), molibdênio (Mo), titânio (Ti) e zinco (Zn) estão presentes em concentrações que variam entre 1 ppm e 50 ppm. Além destes, estão presentes também mercúrio (Hg) e arsênio (As) em concentrações menores (CAUMETTE *et al*, 2009). O petróleo pode ser classificado de várias maneiras. Uma das mais comuns é a classificação de acordo com a densidade, a qual é calculada a partir do grau API (*American Petroleum Institute*). A Tabela 1 apresenta a classificação do petróleo de acordo com a sua densidade.

Tabela 1. Classificação do petróleo de acordo com a densidade. Extraída do livro *Processamento de Petróleo e Gás*

<i>Densidade (°API)</i>	<i>Classificação</i>
<i>API>40</i>	Extraleve
<i>40>API>30</i>	Leve
<i>33>API>27</i>	Médio
<i>27>API>19</i>	Pesado
<i>19>API>15</i>	Extrapesado
<i>API<15</i>	Asfáltico

2.2. A química do arsênio e sua toxicidade

Arsênio (As) se apresenta em várias formas químicas tanto como espécies orgânicas quanto como inorgânicas. Ele está amplamente distribuído na biosfera. Água do mar não poluída contém entre 2 e 3 $\mu\text{g L}^{-1}$, a crosta terrestre possui uma concentração média de 2 $\mu\text{g kg}^{-1}$, e a concentração em organismos marinhos varia de 1 $\mu\text{g g}^{-1}$ a mais de 30 $\mu\text{g g}^{-1}$ de arsênio (BARRA *et al.*, 2000).

Em águas naturais, arsênio pode ser encontrado na forma de compostos inorgânicos e orgânicos. Os compostos de As orgânico são mais comuns em lagos e em locais poluídos por herbicidas arseníferos ou com elevada atividade biológica. Suas espécies orgânicas mais comuns são os compostos metilados: ácido monometilarsônico (MMA) e ácido dimetilarsínico (DMA). Na presença de microrganismos, pode ocorrer a biometilação dos oxianions levando à formação de compostos organometálicos (BORBA *et al.*, 2009). Em comparação com outros elementos que formam oxianions, As é um dos mais problemáticos para o meio ambiente devido à sua relativa mobilidade em diferentes condições redox (SMEDLEY *et al.*, 2001).

O potencial redox e variações de pH são importantes fatores que controlam a distribuição das diferentes espécies de As. A Figura 2 apresenta um diagrama de variação do potencial redox em função da variação do pH para as espécies de As em meio aquoso. Em condições oxidantes, a espécie predominante em pH baixo (pH abaixo de 6,9) é H_2AsO_4^- , em pH mais elevado predomina HAsO_4^{2-} ; em pH extremamente ácido é a espécie H_3AsO_4^0 e em pH extremamente básico é AsO_4^{3-} . Já para as condições redutoras em pH abaixo de 9,2, a espécie predominante é H_3AsO_3^0 (SMEDLEY *et al.*, 2001).

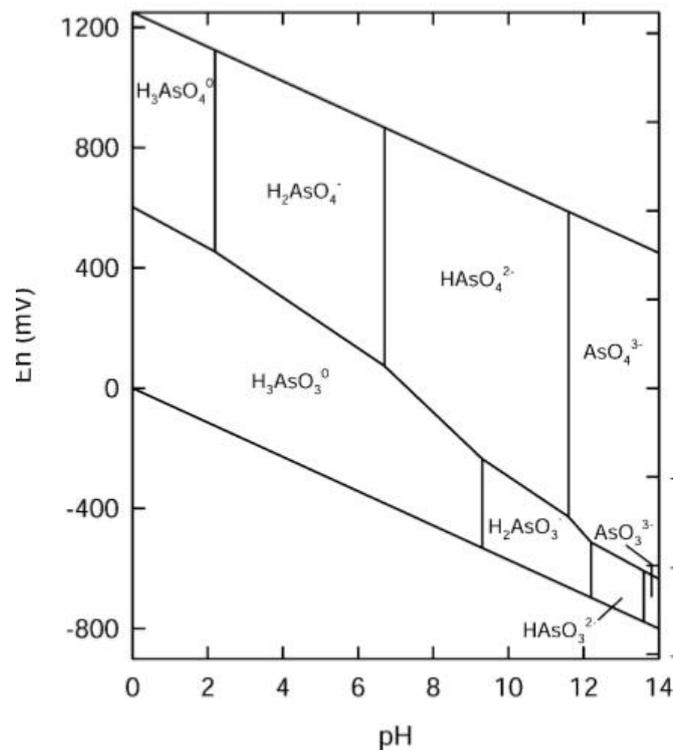


Figura 3. Diagrama de Eh-pH para espécies aquosas de As no sistema As-O₂-H₂O a 25°C e 1 bar de pressão. Extraído de Smedley e colaboradores (2001).

A alta toxicidade do As é amplamente conhecida visto que sua absorção pelo organismo humano ocorre principalmente por inalação e ingestão. A intensidade de absorção depende da solubilidade dos compostos. Nos compostos inorgânicos, sua toxicidade é 100 vezes maior do que nas formas parcialmente metiladas (MMA e DMA). A ordem decrescente de toxicidade dos compostos de arsênio, segundo Anderson e colaboradores (1986), e Burguera e colaboradores (1991), é a seguinte: arsina > arsenito > arseniato > ácidos alquilarsênicos > compostos de arsênio > arsênio elementar. O arsênio trivalente (arsenito) é 60 vezes mais tóxico do que a forma oxidada pentavalente (arseniato) (BARRA *et al.*, 2000).

Tabela 2. Principais compostos de As de interesse em estudo de especiação. Extraída de Barra e colaboradores (2000)

Composto	Fórmula	pK_a
Arsina	AsH_3	-
Ácido arsenioso As(III)	$O=As-OH$	9,3
Ácido arsênico As(V)	$\begin{array}{c} \\ OH \\ O=As-OH \\ \\ OH \end{array}$	2,3 6,9 11,4
Ácido monometilarsônico MMAA (V)	$\begin{array}{c} \\ OH \\ O=As-OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	3,6 8,2
Ácido dimetilarsínico DMAA (V)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ O=As-OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	1,6 6,2
Arsenobetaína (AsB)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-As-CH_2-C(=O)OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	4,7
Arsenocolina (AsC)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ \\ H_3C-As-CH_2-CH_2-OH \\ \\ CH_3 \end{array}$	-

No organismo humano há um processo de desintoxicação que tem por objetivo reduzir a afinidade do composto com o tecido. Esse processo ocorre nos rins e se dá através da metilação de As inorgânico. Dessa forma, As inorgânico ingerido é eliminado através de seus metabólitos (DMA e MMA) pela urina (principal via de eliminação) (BARRA *et al.*, 2000).

Arsênio tem sido motivo de controvérsias durante toda a história da humanidade já que apesar da sua alta toxicidade ele ainda é muito utilizado em vários segmentos. É empregado na indústria eletrônica para produção de diodos e compostos semicondutores. Alguns compostos desse elemento são utilizados como pesticidas na agricultura. Além destes, ele também é empregado na indústria química como agente descolorante e espessante na produção de vidros e na purificação eletrolítica do zinco (PATACA *et al.*, 2005).

2.3. Arsênio e o petróleo

Arsênio tem sido encontrado em diferentes formas orgânica e inorgânica em gás e condensados gasosos. As espécies mais abundantes são: trifenilarsina ($AsPh_3$), a

trimetilarsina (AsMe_3), a trietilarsina (AsEt_3) e a arsina (AsH_3). Devido à sua alta concentração, problemas de corrosão e poluição ambiental podem ocorrer durante o processo de refino (CAUMETTE *et al*, 2009).

Arsênio também pode ser encontrado no óleo cru. Sua presença, bem como a de outros metais, pode causar envenenamento de catalisadores utilizados nos processos de refino, e reduzir a estabilidade térmica dos produtos derivados do petróleo devido à sua participação em reações de oxidação (BRANDÃO *et al*, 2006).

Óleos crus contêm As em diferentes concentrações. Um valor médio de $0,8 \text{ mg L}^{-1}$ de As foi encontrado em 53 amostras de óleo cru, cujas concentrações de As variaram entre $0,04$ a 514 mg L^{-1} . Também, foram encontradas concentrações médias de As de $0,11 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,042 \text{ mg kg}^{-1}$ em 71 amostras de óleo cru de Alberta, Canadá e em 110 óleos dos Estados Unidos, respectivamente. Uma concentração máxima de 2 mg kg^{-1} de As foi encontrada em Alberta, Canadá (PURI; IRGOLIC, 1989). Também, concentrações de As na faixa de <10 a $26,2 \text{ } \mu\text{g kg}^{-1}$ foram encontradas em amostras de óleo cru (CASSELLA *et al.*, 2002).

No Brasil, o órgão de regulamentação federal responsável pelo controle de poluentes emitidos no meio ambiente, CONAMA (Conselho Nacional do Meio Ambiente) estabeleceu um nível máximo de As nos resíduos líquidos industriais de $500 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (CASSELLA *et al.*, 2002; CONAMA, 2011).

Assim como selênio (Se), As apresenta uma grande afinidade pelo enxofre (S), seguindo-o por todo o processo de refino. No processo de remoção de água ácida, S é separado das outras espécies inorgânicas, e As é imobilizado no separador. Em seguida, ele é carregado para uma unidade de tratamento de águas residuais por águas geradas nesse ponto. Contudo, dependendo do processo envolvido, As não é completamente removido, aparecendo no efluente final da refinaria (CASSELLA *et al*, 2002).

2.4. Especificação de arsênio

A toxicidade de um elemento depende do seu estado de oxidação e da forma como está ligado. Com As não é diferente, sua toxicidade tem relação direta com a forma como ele se apresenta (PATACA *et al*, 2005). Sendo assim, é possível observar a importância de sua especificação química, já que esta consiste na identificação e quantificação de diferentes espécies que, juntas, correspondem à concentração total de um determinado elemento (CARVALHO *et al*, 2003). A especificação proporciona uma maior e mais ampla obtenção de informações quando comparada à determinação da concentração total.

Vários pesquisadores têm se interessado pela especificação de As, com uma maior atenção voltada à possibilidade de contaminação de ambientes aquáticos naturais. Devido à sua biodisponibilidade e considerando que os efeitos fisiológicos/toxicológicos do As dependem

de sua forma química, o conhecimento da especiação e transformação no meio ambiente torna-se muito importante, necessitando de métodos adequados para a separação e determinação das suas espécies (CARVALHO *et al.*, 2003).

Os métodos para a determinação de As total podem envolver ou não um pré-tratamento da amostra. Porém, o pré-tratamento está associado ao risco inerente de contaminação e perdas por volatilização (cloretos e oxicloretos de As) e adsorção. Por outro lado, se houver resíduo de matéria orgânica, a determinação de As total pode ser muito difícil. Neste caso, a preparação da amostra requer digestão prolongada, em presença de agentes oxidantes, para degradação total da matéria orgânica (BARRA *et al.*, 2000).

Métodos que apresentam a etapa de pré-tratamento da amostra, geralmente, se baseiam na decomposição da matriz orgânica utilizando sistemas de digestão abertos ou fechados seguido da determinação do analito utilizando diferentes técnicas analíticas. Atualmente, fornos de micro-ondas, banhos de ultrassom e digestores de alta pressão têm sido utilizados para o pré-tratamento das amostras. O sistema de decomposição com HPA-s é a técnica de referência para decomposição úmida pressurizada. Esta técnica permite a decomposição segura e exata em frascos de reação hermeticamente selados (OSTERMANN, *et. al.*, 2003).

Na literatura, várias técnicas hífenadas foram encontradas para a determinação de As em amostras diversas, utilizando o método de geração de hidretos e como agente redutor, o borohidreto de sódio (NaBH_4): geração de hidreto com detecção por espectrometria de absorção atômica (HG-AAS); geração de hidretos com detecção por espectrometria de fluorescência atômica (HG-AFS); geração de hidretos acoplada à cromatografia a gás (HG-GC); geração de hidretos com detecção por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (HG-ET AAS) e cromatografia iônica hífenada à geração de hidretos e detecção por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (IC-HG-ICP-OES). Apesar de sua ampla utilização o método de geração de hidretos apresenta algumas desvantagens tais como a possível introdução de contaminação e o fato do NaBH_4 não formar produtos voláteis com algumas espécies de As (BARRA *et al.*, 2000).

As técnicas que não utilizam o método de geração de hidretos são: atomização eletrotérmica hífenada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ET-ICP-MS); cromatografia iônica (IC) ou cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) acoplada à espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS), espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS), espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de massa por ionização através de eletronebulização (ESI-MS). Eletroforese capilar também tem sido utilizada para a separação das espécies de As (PURI; IRGOLIC, 1989; GONZÁLEZ, *et al.*, 2003; ANAWAR, 2012).

Uma técnica que tem sido amplamente utilizada para amostras ambientais é a HG-AAS, em função do baixo custo e da adequada sensibilidade para esse tipo de amostra (BORBA *et al.*, 2009).

O avanço instrumental das técnicas de ICP-MS e ICP-OES tem possibilitado a análise de diferentes amostras de misturas de hidrocarbonetos. Porém, problemas na determinação elementar podem ocorrer devido à formação de resíduos carbonáceos e às diferenças de densidades das soluções orgânicas quando relacionadas às aquosas. Esses problemas podem ser reduzidos adicionando oxigênio ao gás carreador ou fazendo a decomposição por via úmida das amostras. Apesar de multielementar e de ter uma alta sensibilidade, a técnica de ICP-MS ainda é muito cara, enquanto a técnica de ICP-OES muitas vezes não apresenta a sensibilidade desejada (BRANDÃO *et al.*, 2006).

3. OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método analítico para a determinação de arsênio total (AsT) em amostras de óleo cru *in natura* e nas frações dissolvida, particulada e volátil, utilizando a técnica de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS).

3.1. Objetivos específicos

- ✓ Estudar um método para a decomposição da amostra de óleo cru utilizando um digestor de alta pressão e temperatura (HPA-S) para a determinação da concentração de AsT;
- ✓ Determinar a concentração de As nas frações de óleo dissolvida (AsD), particulada (AsP) e volátil (AsV) obtidas operacionalmente;
- ✓ Determinar a concentração de arsênio orgânico (AsO) e inorgânico (AsI) na fração dissolvida.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Instrumental

Um digestor de alta pressão e temperatura (HPA-S), da Anton Paar (Figura 4) foi utilizado para a digestão por via úmida das amostras de óleo cru *in natura* e frações dissolvida e particulada obtidas por filtração.



Figura 4. Digestor de alta pressão e temperatura (HPA-S).

Um analisador de carbono/enxofre SC 632 da Leco (Figura 5) foi utilizado para a determinação do teor de carbono residual (TCR) no digerido, após a decomposição da amostra no sistema HPA-S. A temperatura de combustão foi igual a 1350 °C durante 90 s em uma atmosfera de oxigênio 99,9%.



Figura 5. Analisador de carbono/enxofre SC 632 da Leco.

Um sistema aberto composto de um tubo de extração (tubo A) contendo a amostra de óleo e um tubo de recolhimento (tubo B) contendo uma solução de Br/HNO₃ foi utilizado para a extração da fração volátil de As (Figura 6). A conexão entre o tubo A e o tubo B foi feita

utilizando uma mangueira de tygon. O tubo B foi conectado à uma bomba de vácuo para promover a passagem de ar através da amostra e assim, carrear AsV.

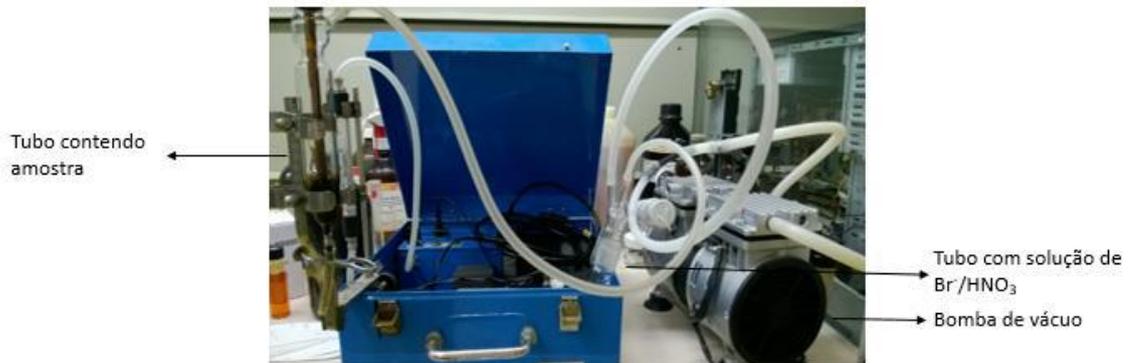


Figura 6. Sistema utilizado para a extração da fração volátil de As.

As amostras digeridas bem como a fração volátil e as frações extraídas em ácido acético foram analisadas por ICP-MS da Agilent modelo 7700 (Figura 7) para a determinação da concentração de AsT.



Figura 7. Espectrômetro de massa com plasma indutivamente acoplado da Agilent modelo 7700x.

Tabela 3. Condições de operação do ICP-MS

Vazão do gás carreador do plasma Ar (L.min ⁻¹)	1,09
Potência do plasma (W)	1550
Tempo de estabilização (s)	10
Tempo de amostragem (s)	0,1
Tipo de Nebulizador	Micromist
Isótopo monitorado	⁷⁵ As

4.2. Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções foram preparadas utilizando reagentes de grau analítico (P.A.) e água purificada (resistividade de 18,2 M Ω cm), obtida por um sistema de osmose reversa, acoplado a um ultrapurificador, ambos da MILLIPORE. Os tubos de quartzo foram limpos utilizando solução Detertec 1% (v/v), enxaguados com água da torneira, rinsados com HNO₃ 2% (v/v) e finalmente com água ultrapura.

As amostras foram filtradas utilizando os seguintes materiais: um suporte para filtração Swinnex em polipropileno de 25 mm de diâmetro, com anel de vedação de Teflon, membrana de nylon de 0,45 μ m de diâmetro de poro e membrana de teflon de 5,0 μ m, com diâmetro de 25 mm, todos fornecidos pela Millipore. O filtrado do petróleo foi coletado em um tubo de borossilicato de 8 mL com tampa de silicone revestida de Teflon. Uma alíquota de petróleo foi retirada com uma seringa de polietileno de uso farmacêutico de 5 mL.

A seguir estão listados os materiais, reagentes e soluções utilizados para a determinação de AsT nas amostras de óleo cru *in natura* e frações volátil, dissolvida e particulada:

- (i) Ácido nítrico concentrado com baixo teor de metais da Vetec.
- (ii) Solução padrão estoque de 1000 mg L⁻¹ de As³⁺ como As₂O₃ em ácido nítrico 2%.
- (iii) Solução padrão intermediária de 100 mg L⁻¹ de As³⁺: uma alíquota de 10 μ L da solução estoque de 1000 mg L⁻¹ foi transferida para um balão volumétrico de 10,00 mL, e o volume foi completado com água.
- (iv) Solução padrão de trabalho de 0,1 mg L⁻¹ As³⁺: uma alíquota de 1,00 mL da solução padrão intermediária de 100 mg L⁻¹ foi transferida para um balão volumétrico de 10,00 mL, e o volume foi completado com água.
- (v) Soluções padrão de As³⁺ para a construção da curva analítica (0,1 μ g L⁻¹, 0,25 μ g L⁻¹, 0,5 μ g L⁻¹, 1 μ g L⁻¹, 1,5 μ g L⁻¹ e 2,0 μ g L⁻¹): alíquotas de 10 μ L, 25 μ L, 50 μ L, 100 μ L, 150 μ L e 200 μ L foram transferidas para balões volumétricos de 10,00 mL. Aos balões volumétricos foi adicionado 1 mL de ácido nítrico com baixo teor de metais, e os volumes foram completados com água.

Os materiais, reagentes e soluções utilizadas para a obtenção da fração volátil são listados a seguir.

- (i) Ácido nítrico concentrado com baixo teor de metais da Vetec.
- (ii) Brometo de potássio da Merck.
- (iii) Placa magnética de agitação

- (iv) A solução de Br/HNO_3 foi preparada a partir de 1,08 g de brometo de potássio solubilizado em 100 mL de ácido nítrico concentrado sob agitação constante.

Nos procedimentos de extração e quantificação de As inorgânico com ácido acético, os materiais, reagentes e soluções utilizadas são listados a seguir:

- (i) Ácido acético P.A (glacial) da Vetec: Solução padrão estoque de 1000 mg L^{-1} de As^{3+} .
- (ii) Ácido acético 1 mol L^{-1} : uma alíquota de 5,7 mL de ácido acético P.A(glacial) foi transferida para um balão volumétrico de 100,00 mL, e o volume foi completado com água.
- (iii) Aparelho de ultrassom da Unique.
- (iv) Solução padrão intermediária de $100 \text{ mg L}^{-1} \text{ As}^{3+}$: uma alíquota de 10 μL da solução estoque de 1000 mg L^{-1} foi transferida para um balão volumétrico de 10,00 mL, e o volume foi completado com água.
- (v) Solução padrão de trabalho de $0,1 \text{ mg L}^{-1}$ de As^{3+} : uma alíquota de 1,00 mL da solução padrão intermediária de 100 mg L^{-1} foi transferida para um balão volumétrico de 10,00 mL, e o volume foi completado com água.
- (vi) Soluções padrão de As^{3+} ($0,1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $0,25 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $0,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$, $1,5 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ e $2,0 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$) utilizadas para a construção da curva analítica: alíquotas de 10 μL , 25 μL , 50 μL , 100 μL , 150 μL e 200 μL da solução padrão de trabalho de $0,1 \text{ mg L}^{-1} \text{ As}^{3+}$ para balões volumétricos de 10 mL. Aos balões volumétricos foi adicionado 0,2 mL de ácido acético 1 mol L^{-1} , e o volume foi completado com água.

Duas amostras de petróleo (óleo cru 1 e 2), fornecidas pela Petrobras, foram analisadas. Visualmente, a amostra de óleo cru 1 apresentava uma maior viscosidade que a amostra de óleo cru 2.

4.3. Procedimentos

4.3.1. Preparação da amostra para a determinação das formas de arsênio

As amostras reais foram armazenadas em recipientes de vidro âmbar, e mantidas sob refrigeração a $4 \text{ } ^\circ\text{C}$. Antes das análises, as amostras foram deixadas fora da geladeira, na capela, até atingir a temperatura ambiente. Em seguida, elas foram agitadas manualmente para homogeneização.

4.3.2. Decomposição das amostras de óleo cru *in natura* para a determinação da concentração de AsT

Ácido nítrico concentrado (1,0 mL) foi adicionado a cerca de 0,1 g de amostra *in natura* contida em um tubo de quartzo de 50 mL. O tubo foi então fechado com uma tampa e uma tira de politetrafluoretileno (PTFE,) utilizando a técnica de vedação da Anton Paar (Figura 8). O tempo de decomposição foi de 30 min, rampa de aquecimento de $9,3\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ até atingir $280\text{ }^{\circ}\text{C}$ e tempo de permanência de 0 min. Todo o processo de decomposição foi realizado na autoclave sob pressão de 128 ± 8 bar. Após a decomposição, o digerido foi avolumado a 10,00 mL com água ultrapura, e analisado por ICP-MS. As análises foram feitas em quintuplicata ($n = 5$).

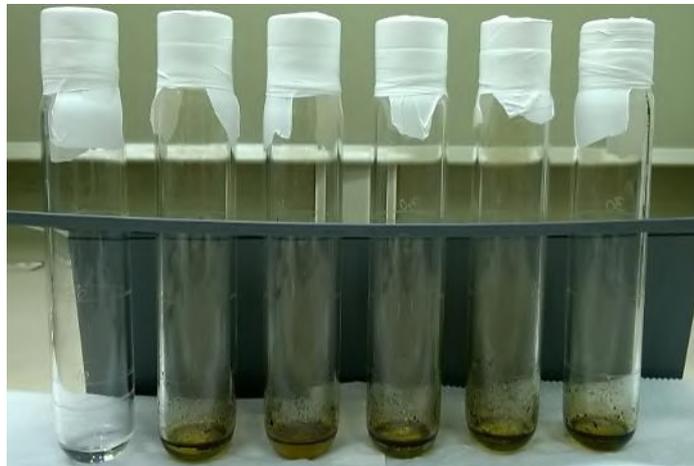


Figura 8. Tubos com amostras de óleo cru antes da decomposição no HPA-S.

4.3.3. Determinação do teor de carbono residual (TCR) nas amostras digeridas para o monitoramento do método de decomposição

Uma massa em torno de 250 mg do digerido foi pesada sobre um leito de alumina na barquinha de porcelana. Em seguida, a barquinha foi inserida no analisador elementar para a determinação do teor de carbono total.

4.3.4. Determinação da concentração de As nas frações particulada (AsP) e dissolvida (AsD) da amostra de óleo cru

Amostras de óleo cru foram filtradas (Figura 9) utilizando uma membrana de filtração de teflon de $5,0\text{ }\mu\text{m}$. A membrana contendo a fração particulada bem como o filtrado foram digeridos, conforme o método descrito no item 4.3.2. Em seguida, as frações decompostas foram analisadas para a determinação de AsP e AsD por ICP-MS



Figura 9. Sistema de filtração das amostras de petróleo.

4.3.5. Determinação de As na fração volátil (AsV) de amostras de óleo cru

O sistema utilizado para a determinação de AsV em amostras de óleo cru é ilustrado na Figura 6. Uma alíquota de 5,00 mL de óleo cru *in natura* foi transferida para o tubo A enquanto que 10,0 mL de solução de Br/HNO_3 foi transferida para o tubo B. O sistema foi conectado à bomba de vácuo. O tempo de extração foi de 30 min. Em seguida, a amostra foi diluída 10 vezes e posteriormente analisada no ICP-MS para a determinação de AsV. As análises foram realizadas em triplicata ($n = 3$).

4.3.5 Determinação da concentração de As inorgânico (AsI) na fração dissolvida da amostra de óleo cru 2

Arsênio inorgânico contido em uma massa de cerca de 1,0 g da fração dissolvida de óleo (obtida no item 4.3.4) foi extraído em 4,00 mL de ácido acético 1 mol L^{-1} , utilizando um banho de ultrassom, à temperatura ambiente por 10 min. Em seguida, a fase aquosa foi retirada com auxílio de uma pipeta Pasteur e transferida para outro recipiente através de filtração em lã de vidro. O filtrado foi diluído 50 vezes e depois analisado no ICP-MS para a determinação de AsI.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Otimização de parâmetros instrumentais para a decomposição da amostra de óleo cru no HPA-S

Em todos os experimentos, HNO₃ concentrado (2,0 mL) foi adicionado à amostra (cerca de 0,25 g) para a sua digestão. A pressão da autoclave foi de 128 ± 8 bar, e a rampa de aquecimento foi mantida em $9,3 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$ até atingir $280 \text{ }^\circ\text{C}$. Os parâmetros instrumentais do HPA-S testados para a decomposição da amostra de óleo cru 1 foram: (A) tempo total de decomposição de 30 min e tempo de permanência de 0 min; (B) tempo total de decomposição de 35 min e tempo de permanência de 5 min e (C) tempo total de decomposição de 40 min e tempo de permanência de 10 min. Ao término de cada digestão, o digerido foi avolumado a 20,00 mL. Em seguida, a concentração de AsT foi determinada por ICP-MS. As análises foram feitas em quintuplicata ($n = 5$). A determinação do TCR foi realizada em cada digerido a fim de avaliar a eficiência da decomposição da matéria orgânica (Tabela 3). Os TCRs variaram na seguinte ordem: $A > C > B$. Apesar do digerido do experimento A ($\text{TCR} = 0,30 \pm 0,01 \text{ \% m/m}$) apresentar maior quantidade de matéria orgânica, todos os resultados de TCR (entre 0,11 e 0,30% m/m) foram satisfatórios (abaixo de 0,6% m/m) (PONTES, 2012), indicando que a decomposição nos três experimentos foi eficiente.

Tabela 3. Teor de carbono total em digeridos da amostra de óleo cru 1 ($n = 4$)

Experimento	TCR (% m/m)
A	$0,30 \pm 0,01$
B	$0,11 \pm 0,01$
C	$0,16 \pm 0,03$

As concentrações de AsT na amostra de óleo cru 1 obtidas nos experimentos A, B e C são estatisticamente semelhantes ($n = 5$; teste-t, nível de confiança de 95%). Portanto, foram selecionados os parâmetros do experimento A porque o tempo de permanência (0 min) foi o menor de todos. Em todas as determinações, os desvios padrão relativos (RSDs) foram menores ou iguais a 4,5%.

Tabela 4 Concentração de AsT na amostra de óleo cru 1 digerida no HPA-S utilizando diferentes parâmetros instrumentais (n = 5)

Experimento	AsT (ng g ⁻¹)
A	112,1 ± 3,1
B	107,5 ± 4,0
C	108,2 ± 4,9

AsT – Arsênio total.

5.2. Determinação da concentração de AsT em amostras de óleo cru

As amostras de óleo cru foram digeridas pelo método descrito no item 4.3.2. Após a decomposição das amostras no HPA-S foi possível observar que todos os digeridos foram visualmente transparentes, indicando que a maior parte da matéria orgânica foi eliminada (Figura 10). A concentração de AsT na amostra de óleo cru 1 foi $112,4 \pm 7,3 \text{ ng g}^{-1}$ e na amostra de óleo cru 2 foi $61,6 \pm 6,1 \text{ ng g}^{-1}$. A Tabela 5 apresenta as características analíticas do método. O limite de detecção (LD) foi calculado a partir da equação $LD = 3s_{br}/b$. O limite de quantificação (LQ) foi calculado a partir da equação $LQ = 10s_{br} / b$, onde s_{br} foi o desvio padrão de dez medidas do sinal do branco e b foi a inclinação da curva analítica. Os valores obtidos para o LD ($0,02 \mu\text{g L}^{-1}$) e LQ ($0,06 \mu\text{g L}^{-1}$) foram adequados. O coeficiente de correlação foi satisfatório (maior que 0,99) indicando boa linearidade na faixa das concentrações estudadas. A repetibilidade também foi considerada satisfatória (RSD = 9,9%, n = 5).

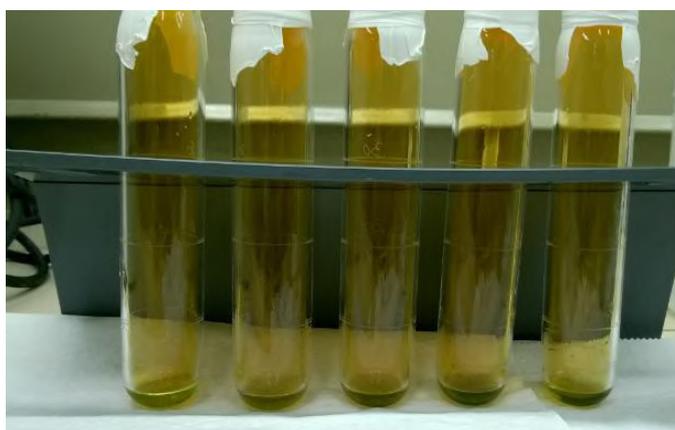


Figura 10. Tubos com amostra de óleo cru após a decomposição no HPA-S

Tabela 5. Características analíticas do método de determinação de AsT nas amostras de óleo cru *in natura*

Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,02
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,06
Coefficiente de correlação	0,9993
Sensibilidade (CPS.L μg^{-1})	21872
Faixa linear de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,1 – 2,0
Média dos brancos ($\mu\text{g L}^{-1}$) (n=10)	0,0148
Desvio padrão relativo (%) (n=5)	9,9

5.3. Determinação das concentrações de As nas frações particulada (AsP) e dissolvida (AsD) em diferentes amostras de óleo cru utilizando diferentes membranas filtrantes

Duas diferentes membranas de filtração (nylon de 0,45 μm e teflon de 5,0 μm) foram testadas para a determinação de AsP e AsD na amostra de óleo cru 2. Devido à alta viscosidade do óleo cru 1, só foi possível realizar a filtração em membrana de 5 μm . As concentrações de AsP e AsD no óleo cru 1 foram: $3,1 \pm 0,6$ e $102,9 \pm 13,4$ ng g^{-1} , respectivamente. Na amostra de óleo cru 2, a maior concentração de AsD ($44,2 \pm 4,0$ ng g^{-1}) foi encontrada utilizando a membrana de 5,0 μm , enquanto que a maior concentração de AsP ($15,8 \pm 1,9$ ng g^{-1}) foi encontrada utilizando a membrana de 0,45 μm , como era esperado. A membrana de teflon de 5,0 μm foi selecionada por apresentar um material mais resistente, menos suscetível a reações com compostos orgânicos presentes no óleo e pela facilidade de operação (menor tempo de filtração).

Tabela 6. Concentrações de As (ng g^{-1}) nas frações dissolvida (AsD) e particulada (AsP) de amostras de óleo cru filtradas em diferentes membranas ($n = 4$)

	Fração	Membrana de Nylon 0,45 μm	Membrana de Teflon 5,0 μm
Óleo cru 1	Particulada	-	$3,1 \pm 0,6$
	Dissolvida	-	$102,9 \pm 13,4$
Óleo cru 2	Particulada	$15,8 \pm 1,9$	$6,6 \pm 0,5$
	Dissolvida	$29,9 \pm 3,0$	$44,2 \pm 4,0$

A Tabela 7 apresenta as características analíticas do método de determinação de AsD e AsP. Todos os resultados obtidos foram considerados satisfatórios, indicando que o método foi adequado.

Tabela 7. Características analíticas do método de determinação de As nas frações dissolvidas (AsD) e particulada (AsP) das amostras de óleo cru obtidas através de filtração com membrana de 5 μm

Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,02
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,06
Coefficiente de correlação	0,9994
Sensibilidade ($\text{CPS.L } \mu\text{g}^{-1}$)	17444
Faixa linear de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,1 – 2,0
Média dos brancos ($\mu\text{g L}^{-1}$) (n=10)	0,0148
Desvio padrão relativo (%) (n=4)	18,4

5.4. Determinação da concentração de As na fração volátil (AsV) de amostras de óleo cru

O estudo da eficiência do sistema descrito no item 4.1, para a determinação de AsV, foi realizado através da coleta de arsina (AsH_3), que é provavelmente uma forma volátil significativa encontrada no petróleo, no tubo B contendo 25,00 mL de solução oxidante (Br/HNO_3). Arsina foi formada no tubo A, através da reação de 0,25 mL de uma solução padrão

aquosa de As ($1000 \mu\text{g mL}^{-1}$) com 25 mL de uma solução de borohidreto de sódio 1% (m/v) em meio ácido (15 mL de HCl 5 mol L^{-1}). O tempo de funcionamento da bomba de vácuo, utilizada para promover a passagem de ar através da solução e assim, carrear AsV foi de 30 min. A solução contida no tubo B foi então diluída 1000 vezes antes da determinação de As por ICP-MS. A recuperação de AsV foi de 91%, indicando que o método proposto foi eficiente. Sendo assim, o sistema proposto foi utilizado para a determinação de AsV nas amostras de óleo cru. A Tabela 8 apresenta as concentrações de AsV nas amostras dos óleos 1 e 2. Recuperações satisfatórias (95 e 89%), respectivamente, foram obtidas após a adição de $1,0 \mu\text{g L}^{-1}$ As às amostras de óleo cru que foram analisadas. O RSD encontrado foi igual a 24,3% ($n = 3$). As características analíticas do método proposto são apresentadas na Tabela 9.

Tabela 8. Concentrações de As nas frações voláteis (AsV) de óleos crus ($n = 3$)

	AsV (ng g^{-1})
Óleo cru 1	$16,6 \pm 4,0$
Óleo cru 2	$4,0 \pm 1,0$

AsV – Arsênio Volátil

Tabela 9. Características analíticas do método de determinação de As na fração volátil (AsV) de óleo cru

Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,02
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,06
Coeficiente de correlação	0,9995
Sensibilidade ($\text{CPS L } \mu\text{g}^{-1}$)	28982
Faixa linear de trabalho ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,1 – 2,0
Média dos brancos ($\mu\text{g L}^{-1}$) ($n=10$)	0,0148
Desvio padrão relativo (%) ($n=3$)	24,3

5.5 Comparação entre os resultados de As obtidos nas frações dissolvidas (AsD), particuladas (AsP) e voláteis (AsV) e os de AsT obtidos para as amostras de óleo cru *in natura*

A comparação entre a concentração de AsT calculada pela soma de AsD, AsP e AsV e a concentração de AsT na amostra *in natura* para as diferentes amostras de óleo cru é apresentada na Tabela 10.

Tabela 10. Comparação entre a soma das concentrações de As nas frações particulada (AsP), dissolvida (AsD) e volátil (AsV) e a concentração de AsT na amostra *in natura* para as diferentes amostras de óleo cru

	Frações	As (ng g ⁻¹)	AsP+AsD+AsV (ng g ⁻¹)	AsT (ng g ⁻¹) na amostra <i>in</i> <i>natura</i>
Óleo cru 1	Particulada	3,1 ± 0,6	122,6 ± 14,4	112,4 ± 7,3
	Dissolvida	102,9 ± 13,8		
	Volátil	16,6 ± 4,0		
Óleo cru 2	Particulada	6,6 ± 0,5	54,8 ± 4,2	61,6 ± 6,1
	Dissolvida	44,2 ± 4,0		
	Volátil	4,0 ± 1,0		

AsT – Arsênio Total; AsP – Arsênio Particulado; AsD – Arsênio dissolvido; AsV – Arsênio Volátil

O desvio padrão (s) da soma de AsP, AsD e AsV foi calculado utilizando a seguinte fórmula: $s_{\text{somatório}} = \sqrt{s_{\text{particulado}}^2 + s_{\text{dissolvido}}^2 + s_{\text{volátil}}^2}$. A comparação entre a soma de As nas diferentes frações e AsT determinado na amostra de óleo *in natura* foi realizada comparando-se os intervalos de confiança (IC), calculado pela fórmula: $IC = t_{s_{\text{somatório}}} / \sqrt{n}$, com um nível de confiança de 95%. A avaliação indicou que os resultados foram estaticamente semelhantes.

5.6. Determinação da concentração de As inorgânico (AsI) na fração dissolvida da amostra de óleo cru 2

A concentração de AsI no filtrado do óleo cru 2 obtido em membrana de 5,0 µm foi de $2,2 \pm 0,5$ ng g⁻¹. A Tabela 11 apresenta as características analíticas do método proposto para a determinação de AsI na fração dissolvida de óleo cru. Os limites de detecção ($0,006$ µg L⁻¹) e quantificação ($0,02$ µg L⁻¹) foram adequados. O coeficiente de correlação (0,9990) foi maior que 0,99, indicando uma boa linearidade da curva analítica. O valor de RSD para o método proposto foi igual a 23%.

Os sinais encontrados para os brancos utilizando ácido acético na preparação da curva analítica foram quatro vezes menores que os sinais utilizando ácido nítrico, fornecendo valores de limites de detecção e quantificação mais baixos.

Tabela 11. Características analíticas do método de determinação de As inorgânico (AsI) na fração dissolvida de óleo cru

Limite de detecção ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,006
Limite de quantificação ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,02
Coefficiente de correlação	0,9990
Sensibilidade (CPS L μg^{-1})	38675
Faixa linear de trabalho ($\mu\text{g/L}$)	0,1 – 2,0
Média dos brancos ($\mu\text{g/L}$) (n=10)	0,0148
Desvio padrão relativo (%) (n=5)	23%

5.7 Determinação da concentração de As orgânico (AsO) na fração dissolvida da amostra de óleo cru 2

A concentração de AsO na fração dissolvida do óleo cru 2 (filtração em membrana de teflon de 5,0 μm) ($42,0 \pm 4,1 \text{ ng g}^{-1}$) foi calculada a partir da subtração entre a concentração de AsD ($44,2 \pm 4,0 \text{ ng g}^{-1}$) e a concentração de AsI ($2,2 \pm 0,5 \text{ ng g}^{-1}$).

6 – CONCLUSÃO

A comparação de três experimentos de digestão de óleo cru utilizando diferentes parâmetros instrumentais do HPA-S indicou que todos foram adequados, pois os teores de carbono residual nos digeridos (entre 0,11 e 0,30% m/m) foram menores que 0,6% m/m. Portanto, o experimento selecionado (tempo total de decomposição de 30 min; rampa de aquecimento de 9,3 °C min⁻¹ até atingir 280 °C e tempo de permanência de 0 min) foi aquele com o menor tempo de permanência.

As concentrações de AsD, obtidas na filtração com uma membrana de 5 µm, variaram entre 44,2 ng g⁻¹ (óleo cru 2) e 102,9 ng g⁻¹ (óleo cru 1) e de AsP, entre 3,1 ng g⁻¹ (óleo cru 1) e 6,6 ng g⁻¹ (óleo cru 2). As concentrações de AsV variaram entre 4,0 ng g⁻¹ (óleo cru 2) e 16,6 ng g⁻¹ (óleo cru 1). Os valores de RSD encontrados para as concentrações de AsD, AsP e AsV foram ≤ 13% (n = 4), ≤ 19% (n = 4) e ≤ 25 % (n = 3), respectivamente. Os LD e LQ para AsD, AsP e AsV foram de 0,02 µg L⁻¹ e 0,06 µg L⁻¹, respectivamente.

A comparação da soma das concentrações de As obtidas em cada fração com as concentrações de AsT encontradas nas amostras de óleo cru *in natura* indicou que os resultados foram significativamente semelhantes. Esse fato demonstra que os métodos propostos de especiação operacional de As são adequados.

As frações de As nos óleos analisados são distribuídas da seguinte forma: (i) no óleo cru 1- 84% de AsD, 2,5% de AsP, (filtração em membrana de 5,0 µm) e 13,5% de AsV e no (ii) no óleo cru 2- 81% de AsD, 12% de AsP (filtração em membrana de 5,0 µm) e 7% de AsV. Portanto, a maior parte (mais de 80%) de As encontrado nas amostras estava presente na fração dissolvida dos óleos. A concentração de AsO na fração dissolvida (filtração em membrana de 5,0 µm) da amostra de óleo cru 2 foi de 2,2 ± 0,5 n g⁻¹. O RSD (n = 5) foi de 23%. Os valores de LD e LQ foram de 0,006 e 0,02 µg L⁻¹, respectivamente. Os resultados indicaram que a maior parte do As presente na fração dissolvida era orgânico (95%) e o restante (5%) estava na forma inorgânica.

Os resultados obtidos neste trabalho indicam que os métodos propostos podem fornecer subsídios analíticos para tratamentos de remoção de As nas operações da indústria petrolífera.

7- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Anawar, H.M. Arsenic speciation in environmental samples by hydride generation and electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, vol. 88, p 30– 42, 2012.

Araújo, M.A.S.; Santos, E..C.M. Processamento de Petróleo e Gás. Rio de Janeiro: LTC, 2011.
Barra, C.M; Santelli, R.E.; Abrão, J.J.; De la Guardia, M. Especificação de arsênio – Uma Revisão. **Química Nova**, v. 23, n.1, p. 58-70, 2000.

Borba, R.P.; Coscione, A.R.; Figueiredo, B.R.; Zambello, F. Estudo da especificação de arsênio inorgânico e determinação de arsênio total no monitoramento ambiental da qualidade de águas subterrâneas. **Química Nova**, vol. 32, n. 4, p. 970-975, 2009.

Brandão, G.P.; Campos, R.C.; Luna, A.S.; De Castro, E.V.R.; De Jesus, H.C. Determination of arsenic in diesel, gasoline and naphta by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 385, p. 1562-1569, 2006.

De Carvalho, L.M.; Do Nascimento, P.C.; Bohrer, D.; Scharf, M.; Da Silva, M.R. Especificação analítica de compostos de arsênio empregando métodos moltamétricos e polarográficos: Uma revisão comparativa de duas principais vantagens e aplicações. **Química Nova**, vol. 27, n. 2, p. 261-269, 2004.

Cassella, R.J.; De Sant’Anab, O.D.; Santelli, R.E. Determination of arsenic in petroleum refinery streams by electrothermal atomic absorption spectrometry after multivariate optimization based on Doehlert design. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 1967–1978, 2002.

Caumette, G; Lienemann, C-P; Merdrigna, I.; Bouyssiérea, B.; Lobinski, R. Element speciation analysis of petroleum and related materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 263–276, 2009.

CONAMA. Resolução No 430, de 13 de maio de 2011. **Ministério do Meio Ambiente**, Conselho Nacional do Meio Ambiente.

González, J.C.; Lavilla, I; Bendich, C. Evaluation of non-chromatographic approaches for speciation of extractable As(III) and As(V) in environmental solid samples by FI-HGAAS. **Talanta**, v. 59, p. 525-534, 2003.

Ostermann, M.; Kettisch, P.; Becker, D. Measurements of sulfur in oil using a pressurized wet digestion technique in open vessels and isotope dilution mass spectrometry. **Analytical Bioanalytical Chemistry**, v.377, p.779-783, 2003.

Pataca, L.C.M.; Bortoleto, G.G.; M.I.M.S. Determinação de arsênio em águas contaminadas usando fluorescência de raios-X por energia dispersiva. **Química Nova**, v. 28, n. 4, p. 579-582, 2005.

Pinto, G.H.V.P. A importância da determinação de metais pesados nos derivados de petróleo. 2006. 61 f. Monografia (Graduação). Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2006.

Pontes, F.V.M. Especificação de mercúrio em petróleo utilizando técnicas espectroscópicas. 2012. 126 f. Tese (Doutorado em Química). Instituto de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2012.

Puri, B.K.; Irgolic, K.J. Determination of arsenic in crude petroleum and liquid hydrocarbons. **Environmental Geochemistry and Health**, vol. 11, n. 3-4, p. 95-99, 1989.

Smedley, P.L.; Kinniburgh, D.G. A review of the source, behaviour and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, v. 17, p. 517-568, 2002.

SPEIGHT, J.G. The Chemistry and Technology of Petroleum, Marcel Dekker, New York, NY. 1999.

U.S.EPA, Mercury in petroleum and natural gas: Estimation of emissions from production, processing, and combustion, EPA/600/R-01/066, Office of Air Quality Planning and standards, Research Triangle Parck, NC 27711, 2001.