
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CURSO DE QUÍMICA



**“Tema químico social geoquímica do petróleo,
na abordagem de cromatografia líquida e
gasosa, para alunos do ensino médio técnico em
química e Petróleo & Gás”**

Cristiane Jorge Ballesterro Anaya

Orientadores:

Prof.º Marcoaurélio Almenara Rodrigues

Prof.º Joaquim Fernando Mendes da Silva

RIO DE JANEIRO – Agosto de 2015

**“TEMA QUÍMICO SOCIAL GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO,
NA ABORDAGEM DE CROMATOGRÁFIA LÍQUIDA E
GASOSA, PARA ALUNOS DO ENSINO MÉDIO TÉCNICO EM
QUÍMICA E PETRÓLEO & GÁS”**

Monografia do curso de graduação da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Como requisito parcial para a obtenção do grau de Licenciado em Química, sob a orientação dos Professores Marcoaurélio Almenara Rodrigues e Joaquim Fernando Mendes da Silva.

**“TEMA QUÍMICO SOCIAL GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO,
NA ABORDAGEM DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA E
GASOSA PARA ALUNOS DO ENSINO MÉDIO TÉCNICO EM
QUÍMICA E PETRÓLEO E GÁS”**

CRISTIANE JORGE BALLESTERO ANAYA

BANCA EXAMINADORA

Joaquim Fernando Mendes da Silva (Orientador)

Instituição: IQ - UFRJ

Iracema Takase

Instituição: IQ - UFRJ

Celeste Yara dos Santos Siqueira

Instituição: IQ - UFRJ

“Os grandes feitos são conseguidos não pela força, mas sim pela perseverança”.

Samuel Johnson

AGRADECIMENTOS

A Deus.

A minha querida filha Yasmim, razão da minha vida.

Ao meu esposo Rodolfo, grande amor, amigo e companheiro de uma vida inteira, pelo incentivo, pela paciência e por estar sempre ao meu lado.

Ao Vitão, meu filho de coração.

Aos meus pais e irmã, minha eterna família, fundamentais pelo apoio incondicional e motivação.

Aos Professores Marcoaurélio Almenara Rodrigues e Joaquim Fernando Mendes da Silva, pelo apoio para a conclusão deste trabalho.

Aos amigos Ana Cristina, André Ghedini, Edson Felipe, Hugo Calixto, Leonardo da Silva, Marcus Tenório e Ricardo Herdeiro, por nunca desistirem de mim e trazerem leveza e diversão aos meus dias.

A todos os professores das disciplinas de graduação do Instituto de Química que me apoiaram, sempre contribuíram para o meu desenvolvimento e sempre estiveram disponíveis para me atender e tirar minhas dúvidas.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização desta monografia.

RESUMO

O processo de ensino e aprendizagem de Química, assim como de todas as ciências da natureza, tem se mostrado ineficaz quando baseado nos modelos tradicionais, que resultam em uma aplicação mecânica de memorização de uma grande quantidade de conteúdo, sem preocupação com a formação do pensamento crítico no indivíduo e a efetividade do aprendizado.

Cabe ao professor buscar alternativas para reformulação do conteúdo, visando o desenvolvimento das competências gerais e a articulação do conhecimento de forma acessível à compreensão do aluno.

Este trabalho foi concebido da ideia de abordar dentro da disciplina de química analítica para alunos do ensino médio técnico em química, os conteúdos de cromatografia líquida e cromatografia gasosa, utilizando como ferramenta de ensino, o tema químico social “Geoquímica do Petróleo”.

Desta forma, o tema químico social deve atuar como facilitador do processo de aprendizagem, através da formação de uma ponte cognitiva entre o conteúdo teórico e situações cotidianas da área de pesquisa geoquímica, possibilitando uma aprendizagem mais significativa para os futuros profissionais da área química.

Os resultados esperados na aplicação deste modelo proposto são, a melhora da aprendizagem dos tópicos químicos abordados, através da contextualização do conteúdo; a explicação dos fenômenos naturais e a apreciação do papel do cientista em uma investigação; a detecção de erros conceituais; e a consolidação dos conceitos científicos por meio da prática.

Palavras-chave: Tema químico social, Geoquímica do Petróleo, Química analítica, Cromatografia líquida, Cromatografia gasosa.

CONTEÚDO

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	QUESTÕES DA PESQUISA	3
1.1.1	O PÚBLICO-ALVO	3
1.1.2	A motivação	3
1.1.3	A escolha do tema	3
1.1.4	Metodologia	4
1.2	Objetivo	4
1.2.1	Objetivos específicos	4
2	revisão da literatura	5
2.1	O Ensino Técnico no Brasil	5
2.2	Nomenclatura Orgânica	7
2.2.1	Hidrocarbonetos	7
2.2.2	Compostos heteroatômicos	9
2.3	Sobre o petróleo	11
2.3.1	Composição do petróleo	11
2.3.2	Classificação do petróleo	11
2.3.3	Origem do petróleo	12
2.3.4	Requisitos para acumulação do petróleo	13
2.4	Geoquímica do petróleo	15
2.4.1	Biomarcadores do petróleo	15
2.4.2	Correlação óleo-óleo e óleo-rocha	16
3	Técnicas cromatográficas em geoquímica do petróleo	17
3.1	Introdução aos métodos cromatográficos	17
3.2	Cromatografia líquida clássica em coluna	17
3.3	Cromatografia líquida clássica aplicada à geoquímica do petróleo	18
3.4	Cromatografia gasosa	19
3.4.1	Gás de Arraste: Reguladores de pressão e fluxo	20
3.4.2	Injetor de amostras	20
3.4.3	Coluna cromatográfica	22
3.4.4	Registradores	25

3.5	Cromatografia gasosa aplicada à geoquímica do petróleo	26
4	<i>Plano de aula</i>	32
4.1	Aula 1	32
4.2	Aula 2	33
4.3	Aula 3	34
5	<i>Cr�terios de avalia�o da proposta</i>	36
6	<i>Considera�es finais</i>	37
7	<i>Refer�ncias bibliogr�ficas</i>	38
8	<i>Anexos</i>	41
	<i>ANEXO I</i>	41
	<i>ANEXO II</i>	48
	<i>ANEXO III</i>	59
	<i>ANEXO IV</i>	62

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos saturados _____	7
Figura 2. Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos ramificados. _____	8
Figura 3. Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos cíclicos _____	8
Figura 4. Exemplos de hidrocarbonetos insaturados _____	8
Figura 5. Benzeno _____	9
Figura 6. Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos _____	9
Figura 7. Estágios evolutivos da matéria orgânica em petróleo (óleo e gás), TISSOT E WELTE (1984) _____	12
<hr/>	
Figura 8. Gráfico triangular da proporção de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares. _____	18
Figura 9. Esquema de funcionamento da cromatografia gasosa (CG). _____	19
Figura 10. Sistema injetor em CG _____	21
Figura 11. Esquema de funcionamento das válvulas para injeção amostras gasosas em CG _____	21
Figura 12. Coluna empacotada _____	22
Figura 13. Coluna capilar _____	22
Figura 14. Cromatograma de análise de GC-Whole Oil. _____	26
Figura 15. Distribuição das parafinas em óleos em função da maturação: (a) maturação inicial; (b) maturação intermediária; (c) maturação avançada. (Modificado de GAGLIANONE & TRINDADE, 1988). _	27
Figura 16. Efeitos dos diversos níveis de biodegradação sobre a composição dos óleos em função da intensidade da alteração em uma escala de 1 (leve) a 10 (severa). (PETERS & MOLDOWAN, 1993). _____	28
Figura 17. Exemplos de óleos em diferentes estágios de degradação _____	29
Figura 17. Origem diagenética do Pristano e do Fitano a partir do Fitol. (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993). _____	30
Figura 18. Óleo de origem marinha _____	30
Figura 19. Óleo de origem continental _____	31

LISTA DE TABELAS

<i>Tabela 1. Funções orgânicas Sulfuradas</i>	<u>9</u>
<i>Tabela 2. Funções Orgânicas Oxigenadas</i>	<u>10</u>
<i>Tabela 3. Funções Orgânicas Nitrogenadas</i>	<u>10</u>
<i>Tabela 4. Classificação do petróleo proposta por Tissot e Welte (1978)</i>	<u>12</u>
<i>Tabela 5. Classificação da quantidade de MO em função do percentual de betume.</i>	<u>14</u>

LISTA DE ABREVIações

SAT Hidrocarbonetos saturados

ARO Hidrocarbonetos aromáticos

NSO Hidrocarbonetos nitrogenados, sulfurados e oxigenados

MO Matéria orgânica

COT Carbono orgânico Total

1 INTRODUÇÃO

Conforme dispõe a constituição brasileira e a legislação de ensino, a educação para a cidadania deve ser a função primordial do ensino básico nacional, que compreende o ensino infantil, o ensino fundamental e o ensino médio. Diante desta perspectiva, a pergunta que deve ser feita é: Qual é então o objetivo básico do ensino de química para a formação do cidadão?

De acordo com Menezes (2001), O objetivo básico do ensino de química para formar o cidadão compreende a abordagem de informações químicas fundamentais que permitam ao aluno participar ativamente na sociedade.

Assim como mencionado nos parâmetros curriculares nacionais do ensino médio (2000), a aprendizagem na área de “Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias” indica a compreensão e a utilização dos conhecimentos científicos, para explicar o funcionamento do mundo, bem como planejar, executar e avaliar as ações de intervenção na realidade. Contudo, via de regra, o ensino de química, na grande maioria das escolas, continua seguindo uma metodologia que enfatiza a memorização de fórmulas, conceitos e cálculos destituídos de significado para os alunos.

Para alcançar os objetivos supracitados é necessário que o docente se empenhe ao máximo em aproximar os conceitos científicos ao cotidiano dos discentes, através da contextualização dos tópicos que pretende abordar, tendo consciência de seu papel como formador do pensamento crítico, para que possa possibilitar aos seus alunos a construção de conhecimentos que os auxiliem em suas intervenções na sociedade e no tratamento de situações-problema.

A construção de conhecimentos fora do contexto do aluno, fragmentado, com métodos tradicionais, quase nada contribui para a formação de pessoas conscientes e ativas, que não se abstem das possibilidades de superarem e transformarem a suas próprias realidades (FREIRE, 2005).

Pesquisas em ensino de ciências recomendam práticas pedagógicas que partam do cotidiano dos educandos, e estabeleçam relações entre a ciência e suas implicações. Uma ferramenta bem-sucedida neste contexto, e que se diferencia das demais práticas devido a necessidade de questionamentos de função social, é a utilização de temas químicos sociais na abordagem do conteúdo científico.

Os temas químicos sociais desempenham papel fundamental no ensino de química para formar o cidadão, pois propiciam a contextualização do conteúdo químico com o cotidiano do

aluno, condição essa enfatizada pelos educadores como sendo essencial para o ensino em estudo.

Além disso, os temas químicos permitem o desenvolvimento das habilidades básicas relativas à cidadania, como a participação e a capacidade de tomada de decisão, pois trazem para a sala de aula discussões de aspectos sociais relevantes, que exigem dos alunos posicionamento crítico quanto a sua solução (SANTOS, 1992).

Um cuidado que deve ser tomado pelo educador ao utilizar a prática de contextualização dos tópicos químicos é que seja mantido o foco no conteúdo disciplinar, para que se possa alcançar o objetivo geral da aula. Para isso, o professor deve lançar mão do plano de aula, que é um instrumento de trabalho, no qual o docente organiza o conteúdo didático a ser abordado, assim como a dinâmica envolvida para execução do mesmo, visando aprimorar a prática pedagógica e facilitar o processo ensino-aprendizagem.

O plano de aula deve funcionar como um guia para o educador, orientando a apresentação da aula em uma sequência lógica dos tópicos abordados. Porém, o professor deve ter o cuidado de não adotar o plano de aula como um modelo rigoroso a ser executado, pois cada turma possui necessidades distintas a depender de seus níveis de entendimento e dificuldades em assuntos diversos. O educador deve estar sempre preparado para adaptar o seu plano, no decorrer da aula, de acordo com as intervenções dos alunos, para que o objetivo da aula seja atingido.

Dentre os diversos modelos de planos de aula utilizados, alguns itens são primordiais e comuns a todos. A ordem respectiva destes, conforme descritos abaixo, resume o passo a passo para elaboração de um bom plano de aula.

Tema: Assunto a ser trabalhado.

Objetivo: As habilidades e competências a serem desenvolvidas pelos alunos.

Conteúdo: Os tópicos abordados.

Materiais: Recursos utilizados para alcançar os objetivos.

Procedimento: Estratégias utilizadas no decorrer do processo de ensino-aprendizagem.

Avaliação: Método de verificação do cumprimento do objetivo do plano de aula.

1.1 QUESTÕES DA PESQUISA

1.1.1 O PÚBLICO-ALVO

O planejamento de aula deste trabalho é direcionado para alunos do ensino médio técnico em química e petróleo e gás.

1.1.2 A MOTIVAÇÃO

A motivação para esta proposta surgiu com a constatação da dificuldade de encontrar planos de aulas contextualizadas para o público alvo referido.

Encontram-se, com certa facilidade, propostas de aulas reformadas, utilizando práticas pedagógicas que tornam o processo de ensino-aprendizado mais atraente e significativo, para os alunos do ensino médio. No entanto, o mesmo não se aplica para o ensino médio técnico em química, para o qual esta proposta foi inicialmente direcionada.

Um dos prováveis motivos para este fato pode ser a pressuposição de que no ensino médio profissionalizante todo o conteúdo abordado já esteja contextualizado com o futuro profissional do discente. Na verdade, o que podemos observar no ensino médio técnico em química, é que na maioria das vezes o conteúdo é transmitido de maneira fragmentada, sem que o aluno tenha a noção da real aplicação das técnicas aprendidas.

Para que se tenha um parâmetro da estrutura organizacional do curso técnico em química, foi tomado como base a ementa do curso técnico em química do Instituto Federal do Rio de Janeiro, que é referência nacional na formação de técnicos em Química. (Vide ANEXO I).

Conforme pode ser observado na ementa do curso técnico em petróleo e gás (ANEXO II), a abordagem dos conteúdos cromatográficos, na disciplina de química instrumental, já é seguida das suas aplicações em análises de petróleo, contudo, como o tema escolhido para abordagem deste trabalho também é propício para este curso, achou-se conveniente estender a proposta para o mesmo.

1.1.3 A ESCOLHA DO TEMA

O tema petróleo é multidisciplinar pois permite abordagens diversas com aspectos históricos, sociais, econômicos, geográficos, físicos e químicos, entre outros. Além disso, este tema desperta um grande fascínio em nossa sociedade, tanto pela série de fatores que devem coincidir para geração e acumulação do petróleo, como também pelo valor econômico-social deste para a região produtora.

Outro fator para escolha do tema petróleo é que sua importância não está restrita unicamente ao seu uso como fonte de energia. Deve se considerar ainda, a indústria petroquímica, responsável pela transformação dos diversos compostos resultantes da destilação do petróleo em matéria prima para fabricação de diversos produtos, tais como solventes, medicamentos, borracha sintética, plásticos e fertilizantes, entre outros.

A descoberta recente do pré-sal e a grande veiculação do tema na mídia cria uma expectativa nos alunos do ensino médio técnico em química e petróleo e gás, devido a possibilidade futura de atuar na área petroquímica, o que aumenta o interesse do público alvo no assunto.

Associado a isto temos o fato de que as pesquisas na área de geoquímica de petróleo englobam uma gama tão grande de análises, que possivelmente permitem a abordagem de vários conteúdos de química analítica.

1.1.4 METODOLOGIA

A metodologia proposta neste trabalho é composta de 3 aulas com o tema “Cromatografia líquida clássica e gasosa aplicadas em geoquímica do Petróleo”, sendo duas aulas expositivas dialogadas e uma aula prática.

1.2 OBJETIVO

O objetivo principal deste trabalho é oferecer ao professor de química, um modelo de abordagem contextualizada, dos conteúdos de cromatografia líquida clássica e cromatografia gasosa, utilizando como ferramenta facilitadora da aprendizagem o tema químico social “geoquímica do petróleo”.

1.2.1 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Dentre os principais objetivos específicos deste trabalho podemos destacar os seguintes:

- Aprendizagem dos tópicos químicos abordados, através da contextualização do conteúdo;
- Explicação dos fenômenos naturais e apreciação do papel do cientista em uma investigação;
- Detecção de erros conceituais;
- Consolidação dos conceitos científicos por meio da prática;

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 O ENSINO TÉCNICO NO BRASIL

A formação do trabalhador no Brasil começou a ser feita desde os tempos mais remotos da colonização, tendo como os primeiros aprendizes de ofícios os índios e os escravos, e “habitou-se o povo de nossa terra a ver aquela forma de ensino como destinada somente a elementos das mais baixas categorias sociais”. (Fonseca, 1961)

Com a chegada da família real portuguesa em 1808 e a consequente revogação do Alvará de 05 de janeiro de 1785, que proibia a existência de fábricas de manufatura no Brasil, D. João VI cria o Colégio das Fábricas, considerado o primeiro estabelecimento instalado pelo poder público, com o objetivo de atender à educação dos artistas e aprendizes vindos de Portugal (Garcia, 2000).

De acordo com Fonseca, 1961, o ano de 1906 foi marcado pela consolidação do ensino técnico-industrial no Brasil pelas seguintes ações:

- Realização do “Congresso de Instrução” que apresentou ao Congresso Nacional um projeto de promoção do ensino prático industrial, agrícola e comercial, a ser mantido com o apoio conjunto do Governo da União e dos Estados. O projeto previa a criação de campos e oficinas escolares onde os alunos dos ginásios seriam habilitados, como aprendizes, no manuseio de instrumentos de trabalho.
- A Comissão de Finanças do Senado aumentou a dotação orçamentária para os Estados instituírem escolas técnicas e profissionais elementares sendo criada, na Estrada de Ferro Central do Brasil, a Escola Prática de Aprendizes das Oficinas do Engenho de Dentro, no Rio de Janeiro.
- Declaração do Presidente da República, Afonso Pena, em seu discurso de posse, no dia 15 de novembro de 1906: “A criação e multiplicação de institutos de ensino técnico e profissional muito podem contribuir também para o progresso das indústrias, proporcionando lhes mestres e operários instruídos e hábeis”.

Um documento legal do governo federal, datado de 1909, criou 19 escolas de aprendizes artífices, distribuídas em todos os estados brasileiros, conforme divisão geopolítica da época. Esse documento expunha, como motivo da criação das escolas, a necessidade de educar os “pobres e despossuídos”, de forma a retirar-os das ruas e dar-lhes algumas habilidades que lhes possibilitassem serem úteis ao país, “afastando as crianças e jovens pobres da ociosidade”, caminho para todos os “vícios”. Esse argumento, muito nitidamente atrelado aos preconceitos

de classe, omitia a nova exigência de formação de força de trabalho para o processo de industrialização que se iniciava (Cunha, 2002).

Ao longo do século XX, com o fortalecimento da industrialização, as escolas federais de ensino técnico mudaram seus objetivos e ganharam grande prestígio nacional. Consideradas, a partir da década de 1960, como centros de excelência na formação técnica de nível médio, foram se adaptando a novas exigências sociais e econômicas e receberam suporte financeiro quase sempre adequado do governo central. A boa formação do corpo docente, os melhores salários e melhores equipamentos didáticos e técnicos foram construindo o prestígio dessas escolas.

De acordo com o Ministério da Educação, em 2011, foi criado pelo governo federal, o Programa Nacional de Acesso ao Ensino Técnico e Emprego (Pronatec), por meio da Lei 11.513/2011, com o objetivo de expandir, interiorizar e democratizar a oferta de cursos de educação profissional e tecnológica no país, além de contribuir para a melhoria da qualidade do ensino médio público.

O Pronatec busca ampliar as oportunidades educacionais e de formação profissional qualificada aos jovens, trabalhadores e beneficiários de programas de transferência de renda.

Os cursos, financiados pelo Governo Federal, são ofertados de forma gratuita por instituições da Rede Federal de Educação Profissional, Científica e Tecnológica e das redes estaduais, distritais e municipais de educação profissional e tecnológica. Também são ofertantes as instituições do Sistema S, como o SENAI, SENAT, SENAC e SENAR. A Partir de 2013, as instituições privadas, devidamente habilitadas pelo Ministério da Educação, também passaram a ser ofertantes dos cursos do Programa. De 2011 a 2014, por meio do Pronatec, foram realizadas mais de 8 milhões de matrículas, entre cursos técnicos e de formação inicial e continuada (MEC, 2015).

Dentre os cursos oferecidos, os cursos técnicos em química e em petróleo & gás tem grande destaque nos estados produtores de petróleo, devido à demanda de mão de obra qualificada nestas regiões, aumentando a procura pelos mesmos, principalmente após a descoberta do pré-sal.

Outro fator que contribui para o interesse na formação profissional nessa área e a grande veiculação na mídia do tema petróleo, devido a sua importância na economia do país.

2.2 NOMENCLATURA ORGÂNICA

Para iniciarmos o estudo de geoquímica do petróleo é necessária uma breve revisão dos aspectos fundamentais de química orgânica com intuito de propiciar uma melhor compreensão sobre a nomenclatura e a estrutura dos compostos orgânicos aqui mencionados.

2.2.1 HIDROCARBONETOS

Os hidrocarbonetos são compostos constituídos somente de carbono e hidrogênio e classificam-se em dois grupos: Alifáticos (que podem ser saturados ou insaturados) e aromáticos.

2.2.1.1 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS SATURADOS

Os hidrocarbonetos saturados são aqueles nos quais os átomos de carbono são unidos somente por ligações simples, formando cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas.

Estes compostos são também denominados como alcanos ou parafínicos.

2.2.1.1.1 HIDROCARBONETOS PARAFÍNICOS NORMAIS

Também denominados n-parafinas ou n-alcanos, estes hidrocarbonetos saturados são compostos cuja cadeia é linear e possui fórmula geral C_nH_{2n+2} . (Figura 1)

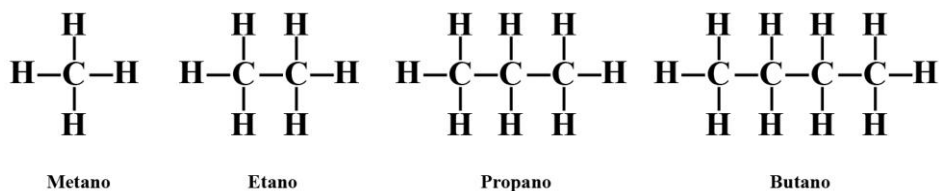


Figura 1. Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos saturados

Esta cadeia pode ser aumentada indefinidamente, por inserção de unidades $-\text{CH}_2-$, aumentando por consequência, o peso molecular, o ponto de fusão e de ebulição.

2.2.1.1.2 HIDROCARBONETOS PARAFÍNICOS RAMIFICADOS

Também denominados como isoparafinas e isoalcanos, são hidrocarbonetos saturados cuja cadeia é ramificada e possui fórmula geral C_nH_{2n+2} , igual à dos n-alcanos. Dessa maneira uma fórmula molecular pode corresponder a mais de uma estrutura molecular. Os compostos de formas estruturais diferentes, que possuem a mesma fórmula geral são denominados isômeros estruturais. (Figura 2)



Figura 2. Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos ramificados.

2.2.1.1.3 HIDROCARBONETOS PARAFÍNICOS CÍCLICOS

São hidrocarbonetos saturados formados pela união das extremidades de n-alcenos ou isoalcenos, liberando dois átomos de hidrogênio. Possuem fórmula geral C_nH_{2n} e podem ter cadeias laterais ou podem ser fundidos a outros anéis.

Os exemplos mais comuns destes hidrocarbonetos possuem cinco ou seis átomos de carbono.

Os hidrocarbonetos parafínicos cíclicos também são denominados como cicloalcanos, cicloparafinas ou hidrocarbonetos naftênicos. (Figura 3)

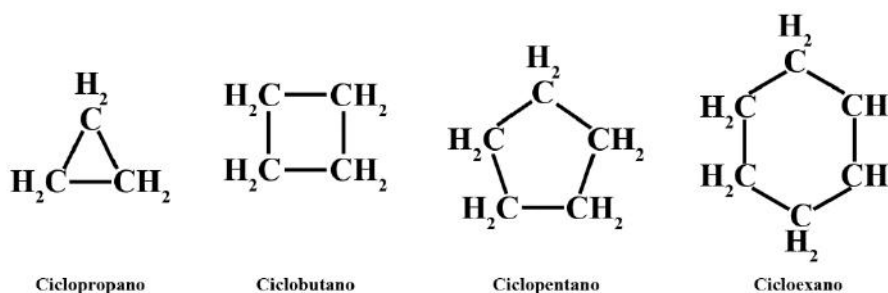


Figura 3. Exemplos de hidrocarbonetos parafínicos cíclicos

2.2.1.2 HIDROCARBONETOS ALIFÁTICOS INSATURADOS

São hidrocarbonetos que possuem uma ou mais ligações duplas ou triplas entre átomos de carbono. São extremamente reativos e por consequência, dificilmente preservados na natureza. São precursores de compostos saturados e aromáticos.

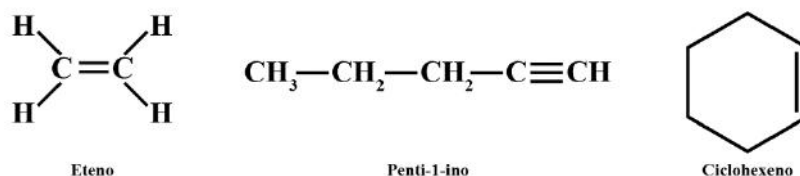


Figura 4. Exemplos de hidrocarbonetos insaturados

2.2.1.3 HIDROCARBONETOS AROMÁTICOS

Compostos constituídos por ligações duplas e simples que se alternam nos anéis com seis átomos de carbono, sendo o mais simples o benzeno. (Figura 5)

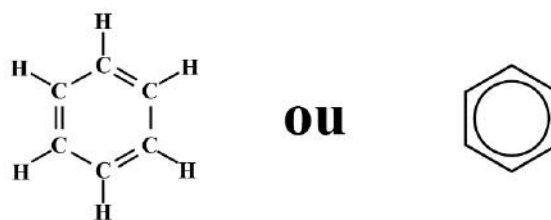


Figura 5. Benzeno

Estes compostos foram denominados aromáticos, devido ao odor pronunciado do benzeno e dos compostos de estrutura semelhante.

O anel aromático pode juntar-se a outros anéis aromáticos, formando os hidrocarbonetos polinucleares; assim como a anéis saturados, formando os hidrocarbonetos cicloaromáticos; ou a cadeias lineares, originando os alquilaromáticos. (Figura 6)

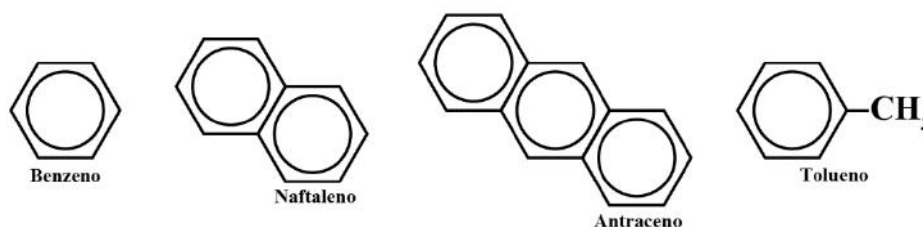


Figura 6. Exemplos de hidrocarbonetos aromáticos

2.2.2 COMPOSTOS HETEROATÔMICOS

São compostos orgânicos que contém outros elementos, além de carbono e hidrogênio. Os heteroátomos ligam-se aos átomos de carbono e hidrogênio, formando grupamentos estruturais denominados “funções químicas” ou “grupos funcionais”. (Tabelas 1, 2 e 3)

Estes grupos funcionais possuem um mesmo comportamento e caracterizam as propriedades dos compostos orgânicos que os contêm.

Tabela 1. Funções orgânicas Sulfuradas

FUNÇÃO	PADRÃO ESTRUTURAL	EXEMPLO	NOME	
Ácido Sulfônico	$\text{—SO}_3\text{H}$	$\text{H}_3\text{C—SO}_3\text{H}$	ácido metano sulfônico	
Tio-compostos (-O + S)	Tio-Álcool (Mercaptana)	C—SH (Saturado)	$\text{H}_3\text{C—CH}_2\text{—SH}$	etano-tiol (etil mercaptana)
	Tio-Eter (Sulfeto)	C—S—C	$\text{H}_3\text{C—S—H}_3\text{C}$	metil tio metano (sulfeto de dimetila)
	Tio-Cetona	C—C(=S)—C	$\text{H}_3\text{C—C(=S)—H}_3\text{C}$	tio propanona (dimetil tio cetona)

Tabela 2. Funções Orgânicas Oxigenadas

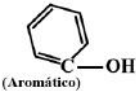
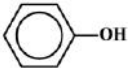
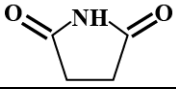
FUNÇÃO	PADRÃO ESTRUTURAL	EXEMPLO	NOME
Álcool	$\text{C}-\text{OH}$ (Saturado)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{OH}$	etanol (álcool etílico)
Enol	$\text{C}=\text{C}-\text{OH}$ (Insaturado)	$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})-\text{OH}$	etenol
Fenol	 (Aromático)		hidroxi benzeno (fenol)
Aldeído	$\text{C}=\text{O}$ ou $-\text{CHO}$	$\text{H}-\text{C}=\text{O}$	metanal (aldeído fórmico ou formol)
Cetno	$\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	propanona (dimetil cetona ou acetona)
Ácido Carboxílico	$\text{C}=\text{O}$ ou $-\text{COOH}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	ácido etanóico (ácido acético)
Éster Orgânico	$\text{C}=\text{O}$ O	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_3$	etanoato de metila (acetato de metila)
Éter	$\text{C}-\text{O}-\text{C}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	etóxi etano (éter dietílico)

Tabela 3. Funções Orgânicas Nitrogenadas

FUNÇÃO	PADRÃO ESTRUTURAL	EXEMPLO	NOME
Amina	$-\text{NH}_2$; $-\text{NH}-$; $-\text{N}-$ (primária) (secundária) (terciária)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	etilamina
Amida	$\text{C}=\text{O}$ N	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}_2$	etanoamida (acetamida)
Imina	$\text{C}=\text{N}-$	$\text{H}_2\text{C}=\text{NH}$	metilenimina
Imida	$\text{C}=\text{O}$ NH $\text{C}=\text{O}$		butano imida
Anidrido	$\text{C}=\text{O}$ O $\text{C}=\text{O}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_3$	anidrido etanóico (anidrido acético)
Nitro Composto	$-\text{NO}_2$ ($-\text{N}=\text{O}$)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{NO}_2$	nitro-etano
Nitrilo (cianeto)	$-\text{CN}$ ($-\text{C}\equiv\text{N}$)	$\text{H}_3\text{C}-\text{CN}$	etano nitrilo (cianeto de metila)
Isonitrilo (isocianeto)	$-\text{NC}$ ($-\text{N}\equiv\text{C}$)	$\text{H}_3\text{C}-\text{NC}$	metil carbilamina (isocianeto de metila)

2.3 SOBRE O PETRÓLEO

É uma substância oleosa, inflamável, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor variável.

2.3.1 COMPOSIÇÃO DO PETRÓLEO

Os principais grupos componentes dos petróleos são os hidrocarbonetos saturados, os hidrocarbonetos aromáticos e os compostos NSO, que compõem a classe das resinas e asfaltenos.

Os hidrocarbonetos saturados geralmente constituem o maior grupo componente do petróleo, exceto em óleos degradados. Nesta classe estão inclusos os n-alcenos, contendo de 1 a 40 átomos de carbono (C_1 a C_{40}), os isoalcenos de médio peso molecular (C_9 a C_{25}) e os naftenos policíclicos de até seis anéis.

Os hidrocarbonetos aromáticos presentes no petróleo podem apresentar mais de um anel aromático, como os naftalenos (2 anéis) e os fenantrenos (3 anéis). O tolueno, com apenas um anel benzênico, é o composto aromático mais comum no petróleo, seguido pelo xileno e o benzeno.

Os Compostos policíclicos de elevado peso molecular, contendo heteroátomos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, conhecidos como compostos NSO, são os constituintes da fração mais polar do petróleo, a das resinas e asfaltenos. A principal diferença entre esses dois grupos baseia-se na solubilidade em n-hexano. As resinas são solúveis enquanto que os asfaltenos são insolúveis e precipitam. Entretanto, ambos são solúveis em benzeno e clorofórmio. Por possuírem propriedades semelhantes, as resinas e os asfaltenos frequentemente ocorrem associados, formando partículas coloidais (TISSOT; WELTE, 1984; HUNT, 1995).

2.3.2 CLASSIFICAÇÃO DO PETRÓLEO

A classificação do petróleo é baseada na distribuição média dos principais grupos de hidrocarbonetos presentes no petróleo. Dentre as classificações do petróleo quanto a sua composição, a mais usada é a proposta por Tissot e Welte (1978) que divide os óleos em seis tipos: parafínicos, parafínico-naftênicos, naftênicos, aromáticos intermediários, aromático asfálticos e aromático-naftênicos. A composição de cada tipo reflete a origem, o grau de evolução térmica e os processos de alteração a que o petróleo foi submetido.

Tabela 4. Classificação do petróleo proposta por Tissot e Welte (1978)

Tipo de Petróleo	Concentração no Petróleo		Teor de Enxofre
Parafínicos	S > 50% AA < 50%	P > N e P ≥ 40%	< 1 %
Parafínicos-naftênicos		P ≤ 40% e N ≤ 40%	
Naftênicos		N > P e N ≥ 40%	
Aromáticos intermediários	S ≤ 50 AA ≥ 50	P > 10%	> 1%
Aromáticos asfálticos		N < 25%	
Aromáticos naftênicos		P < 10% e N ≥ 25%	Geralmente < 1%

P=parafínicos N=naftênicos S=saturados AA=aromáticos + resinas + asfaltenos

2.3.3 ORIGEM DO PETRÓLEO

O petróleo tem origem a partir da matéria orgânica depositada nas bacias sedimentares. Com o progressivo soterramento, a matéria orgânica passa por uma série de transformações físico-químicas que podem ser agrupadas de acordo com os seguintes estágios evolutivos: diagênese, catagênese e metagênese. (Figura 3; TISSOT; WELTE, 1984; PETERS; MOLDOWAN, 1993; HORSFIELD; RULLKOTTER, 1994).

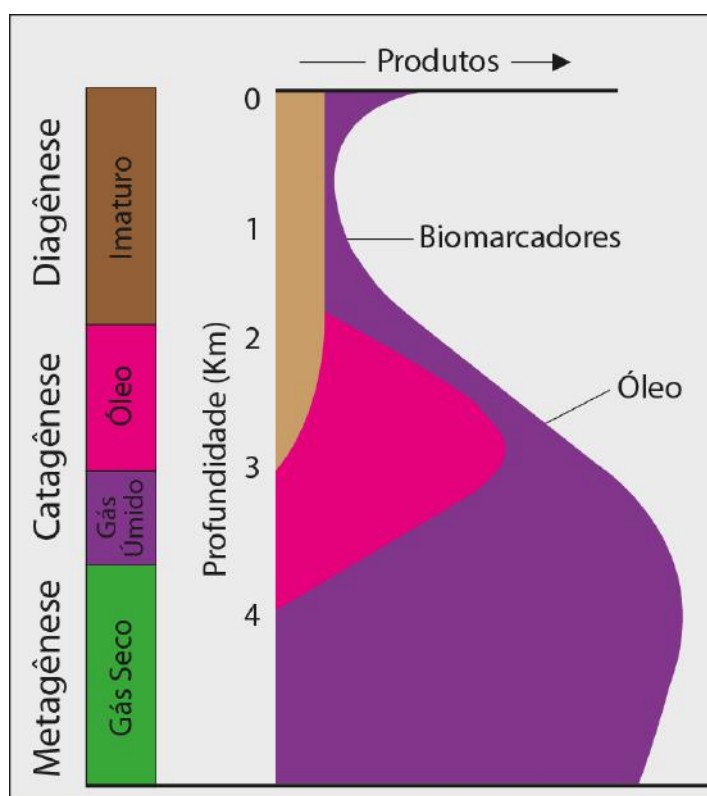


Figura 7. Estágios evolutivos da matéria orgânica em petróleo (óleo e gás), TISSOT E WELTE (1984)

A diagênese engloba as alterações físicas, químicas e microbiológicas que ocorrem durante a deposição ou com pouco soterramento, sob condições brandas de temperatura e pressão, e no início do processo de compactação dos sedimentos. (PETERS; MOLDOWAN, 1993).

No início da diagênese, predominam as alterações químicas relacionadas à atividade bacteriana. Estas alterações levam à transformação dos biopolímeros (proteínas, lipídios, carboidratos e ligninas) da biomassa original em geopolímeros. Com o progressivo soterramento da matéria orgânica, ligações heteroatômicas e grupos funcionais são eliminados, bem como dióxido de carbono (CO₂), água (H₂O) e alguns componentes heteroatômicos pesados (TISSOT; WELTE, 1984). Ao final desse processo, em que o principal hidrocarboneto formado é o metano biogênico, a biomassa original é convertida e majoritariamente transformada em querogênio, porção da matéria orgânica sedimentar insolúvel em solventes orgânicos (PETERS; MOLDOWAN, 1993).

A catagênese, estágio evolutivo que segue a diagênese, é caracterizada pela degradação térmica do querogênio e a formação de petróleo. Neste estágio, a matéria orgânica passa por uma série de transformações químicas, tais como reações de isomerização, aromatização e craqueamento, que resultam na conversão do querogênio em óleo e, posteriormente, gás. O estágio inicial da catagênese corresponde à principal fase de geração dos hidrocarbonetos líquidos, a chamada “janela de óleo”. Em seguida, encontra-se a zona de gás úmido, onde se formam hidrocarbonetos progressivamente mais leves (TISSOT; WELTE, 1984).

Sob condições de soterramento ainda maiores, sob temperaturas na faixa de 150°C a 200°C, é alcançado o estágio da metagênese, onde moléculas orgânicas são craqueadas em hidrocarbonetos líquidos e gasosos de peso molecular progressivamente menor (PETERS; MOLDOWAN, 1993). Esse estágio é conhecido como “janela de gás”.

2.3.4 REQUISITOS PARA ACUMULAÇÃO DO PETRÓLEO

Para que se forme um sistema petrolífero são necessários alguns requisitos básicos, sendo eles: rochas geradoras, rochas reservatório, rochas capeadoras, trapas e relações temporais adequadas. Este conjunto de itens compõe o chamado sistema petrolífero (FERREIRA, 1989).

2.3.4.1 ROCHAS GERADORAS

São rochas sedimentares que possuem matéria orgânica em quantidade e qualidade adequadas à geração do petróleo, quando submetidas ao estágio de evolução térmica necessária para degradação do querogênio. As principais rochas geradoras são os folhelhos e os carbonatos. (PETERS; MOLDOWAN, 1993).

É aceito de um modo geral que a rocha geradora deva conter um mínimo de 0,5 a 1,0% de teor de carbono orgânico total (COT, em peso). O tipo de petróleo gerado depende fundamentalmente do tipo de matéria orgânica preservada nesta rocha e do estágio de evolução térmica. Matérias orgânicas derivadas de vegetais superiores tendem a gerar gás, enquanto o material derivado de zooplâncton e fitoplâncton, marinho ou lacustre, tende a gerar óleo (TISSOT; WELT, 1984).

Outra técnica aplicada para quantificar e qualificar a matéria orgânica na rocha é a quantificação do extrato orgânico ou betume.

Tabela 5. Classificação da quantidade de MO em função do percentual de betume.

Quantidade de Matéria Orgânica	Extrato Orgânico ou betume (% em massa)
Pobre	<0,05
Razoável	0,05-01
Boa	0,1-0,2
Muito Boa	>0,2

2.3.4.2 ROCHAS RESERVATÓRIO

São rochas com porosidade e permeabilidade adequadas à acumulação de petróleo. A maior parte das reservas conhecidas encontra-se em arenitos e rochas carbonáticas, embora acumulações de petróleo também ocorram em folhelhos, conglomerados ou mesmo em rochas ígneas e metamórficas (FERREIRA, 1989).

2.3.4.3 ROCHAS CAPEADORAS OU SELANTES

São rochas que apresentam baixa permeabilidade e alta pressão capilar, de modo a impossibilitar a migração vertical do petróleo. Estas rochas são as responsáveis pela retenção do petróleo nas trapas, sendo os evaporitos e os folhelhos os principais tipos de rochas selantes (FERREIRA, 1989).

2.3.4.4 TRAPAS

Trapas são situações geológicas em que o arranjo espacial de rochas reservatório e selante possibilitam a acumulação de petróleo. Para que seja possível a formação de uma jazida petrolífera, é fundamental que a formação da trapa seja contemporânea ou antecede a migração do petróleo (FERREIRA, 1989).

2.3.4.5 RELAÇÕES TEMPORAIS

Uma acumulação comercial de petróleo é o resultado de uma associação adequada dos subitens 2.2.4.1 a 2.2.4.4 no tempo e no espaço, em uma sequência predeterminada de eventos. A ausência de qualquer um desses fatores inviabiliza a formação de uma jazida petrolífera (FERREIRA, 1989).

2.4 GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO

A geoquímica baseia-se nos princípios da química para explicar os mecanismos que regulam o funcionamento, no passado e no presente, dos principais sistemas petrolíferos. As moléculas orgânicas presentes em ambientes geológicos foram denominadas fósseis químicos, fósseis geoquímicos, marcadores biológicos ou biomarcadores, pois na matéria orgânica sedimentar são encontrados componentes que tem preservado, no total ou em parte, seu esqueleto básico durante e após a diagênese, sendo então um composto precursor do organismo que contribuiu com a matéria orgânica de acordo com o tempo de deposição do sedimento (EGLINTON & MURPHY, 1969).

A matéria orgânica presente nos organismos vivos é incorporada em rochas sedimentares e sofre numerosas mudanças composicionais, que são impostas inicialmente pela atividade microbiana seguida pela ação da temperatura e da pressão. Esta série contínua de processos é denominada de maturação térmica e está dividida em três estágios consecutivos: diagênese, catagênese e metagênese (TISSOT & WELTE, 1984).

2.4.1 BIOMARCADORES DO PETRÓLEO

Os grupos de biomarcadores mais estudados podem ser divididos em acíclicos (n-alcenos, com destaque aos isoprenóides - pristano e fitano), cíclicos (esteranos e terpanos) e aromáticos (esteranos aromáticos e fenantrenos).

Os biomarcadores acíclicos, são facilmente identificados utilizando cromatografia gasosa (CG-DIC), já os biomarcadores cíclicos e aromáticos, necessitam da técnica de espectrometria de massas acoplada à cromatografia gasosa.

Através da análise dos biomarcadores é possível inferir sobre a origem da matéria orgânica, ambiente deposicional, grau de evolução térmica e grau de degradação do óleo (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Entretanto, as informações separadas não são absolutamente confiáveis, necessitando o maior número de relações possíveis para obtenção de uma boa interpretação (SEIFERT; MOLDOWAN, 1986).

2.4.2 CORRELAÇÃO ÓLEO-ÓLEO E ÓLEO-ROCHA

A composição dos óleos é muito particular, gerando cromatogramas específicos para cada rocha-fonte, e seu óleo gerado. Essa caracterização é chamada de “*fingerprint*”, exatamente por ser um tipo de impressão digital.

A correlação óleo-óleo permite estabelecer um paralelo entre óleos, implicando ou não uma rocha geradora comum a ambos. Além disso, a correlação entre óleos também é muito utilizada quando há necessidade de identificar a responsabilidade em casos de derrames.

A correlação óleo-rocha geradora serve para identificar a rocha geradora que efetivamente gerou uma dada acumulação de óleo.

No estágio inicial de um programa exploratório, desenvolve-se um modelo conceitual da geração de petróleo na bacia, utilizando mapas e perfis obtidos através de estudo sísmico e geológico da região, descrevendo as posições relativas das rochas geradoras, e sua extensão através da bacia. Após análise geoquímica das amostras obtidas durante a fase de pesquisa, esses dados são utilizados para complementar as informações contidas na prospecção.

Para cada rocha geradora identificada, pode-se produzir um mapa de geração atual de óleo e gás, no qual se mostram as regiões de fraco e forte potencial de geração e também aquela onde não houve geração de hidrocarboneto.

A seguir comparam-se mapas de geração de hidrocarbonetos, para cada rocha geradora, com mapas de ocorrência das rochas reservatório, estabelecendo-se relações espaciais e temporais entre a formação das trapas e os caminhos mais prováveis de migração.

O adequado conhecimento geológico, geofísico e geoquímico, integrados, permite um julgamento mais sistemático a respeito da potencialidade na região analisada, assim como a qualificação de outras possíveis ocorrências de óleo na mesma bacia.

3 TÉCNICAS CROMATOGRÁFICAS EM GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO

3.1 INTRODUÇÃO AOS MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS

A cromatografia compreende um grupo diversificado e importante de métodos que permite a separação, identificação e determinação de componentes muito semelhantes de misturas complexas. Em todas as separações cromatográficas, a amostra é transportada por uma fase móvel, que pode ser um gás, um líquido ou um fluido supercrítico. Essa fase móvel é, então, forçada a passar através de uma fase estacionária imiscível fixa, colocada em uma coluna ou sobre uma superfície sólida. (SKOOG et al., 2009)

A seleção criteriosa do par fase móvel/fase estacionária é determinante para a eficiência do processo de separação. A separação entre dois ou mais componentes resultará da diferença de suas constantes de equilíbrio de distribuição entre as duas fases. A distribuição, exclusão, partição ou adsorção seletiva dos componentes é um processo de equilíbrio dinâmico e as moléculas dos analitos interagem de forma diferenciada, ora retidas na fase estacionária, ora deslocando-se com a fase móvel (AQUINO NETO; NUNES, 2003). Os componentes que são mais fortemente retidos na fase estacionária movem-se mais lentamente no fluxo da fase móvel. Ao contrário, os componentes que se ligam mais fracamente à fase estacionária movem-se mais rapidamente. Como consequência dessas diferenças na mobilidade, os componentes da amostra se separam em bandas ou zonas discretas que podem ser analisadas qualitativamente e quantitativamente (SKOOG et al., 2002).

3.2 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA CLÁSSICA EM COLUNA

A técnica consiste na migração diferencial dos componentes da amostra quando arrastados pela fase móvel (líquida) sobre uma fase estacionária (sólida). Esta diferença de migração é dada pela competição entre o solvente e os componentes da amostra pelos sítios ativos do adsorvente, e depende da polaridade do solvente escolhido como fase móvel (AQUINO NETO; NUNES, 2003).

Este procedimento é realizado em colunas de vidro, em geral sob pressão atmosférica, com o fluxo da fase móvel percolando a fase estacionária. Para realizar este fracionamento, o adsorvente deve ser insolúvel na fase móvel, sendo o mais comum a sílica gel (SiO_2). Os solventes utilizados como fase móvel, neste caso, no qual a fase estacionária é polar, devem ser eluídos pela coluna na ordem de suas polaridades, ou seja, do mais apolar para o mais polar.

3.3 CROMATOGRAFIA LÍQUIDA CLÁSSICA APLICADA À GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO

A cromatografia líquida clássica é o método mais comumente empregado para fracionar o petróleo ou o extrato oleoso da rocha em hidrocarbonetos saturados (parafinas lineares, ramificadas e cíclicas), hidrocarbonetos aromáticos e os compostos polares (chamados de NSO ou resinas e asfaltenos) que são compostos nitrogenados, sulfurados e/ou oxigenados. Neste caso específico é utilizado sílica gel em pó como fase estacionária e inicia-se o fracionamento dos compostos com adição de n-hexano para eluição dos hidrocarbonetos saturados, em seguida, o cloreto de metileno para eluição dos hidrocarbonetos aromáticos e por último o metanol para eluição da fração de resinas e asfaltenos. Os resultados da cromatografia líquida podem ser apresentados em gráficos triangulares (Figura 8), onde as analogias de composição ficam mais fáceis de serem visualizadas.

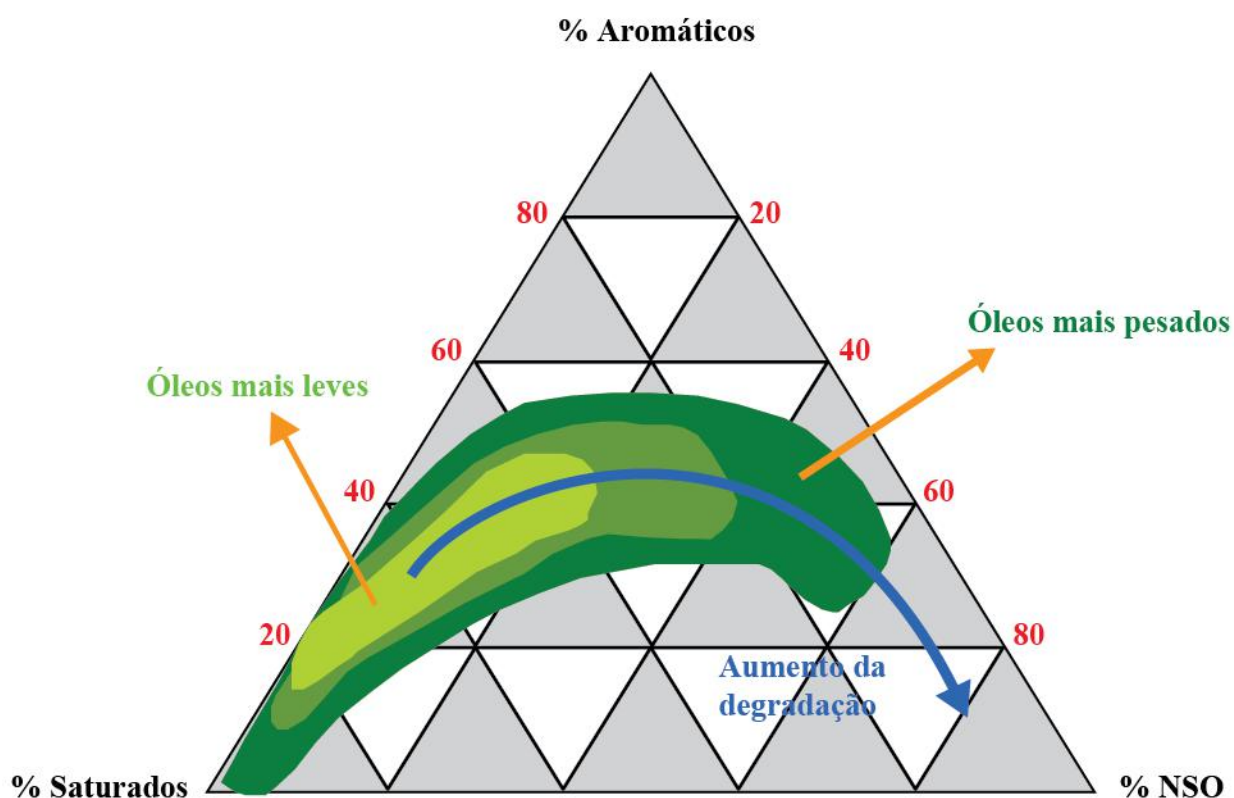


Figura 8. Gráfico triangular da proporção de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e compostos polares.

Além da classificação do óleo através da análise quantitativa das frações obtidas, estas frações podem ser detalhadas por meio de cromatografia gasosa e cromatografia gasosa acoplada ao espectro de massas, possibilitando o acesso à informações importantes sobre a constituição dos óleos e extratos.

As equações a seguir descrevem a quantificação das massas e dos percentuais das frações de Saturados, Aromáticos e NSO.

(A) Quantificação das massas:

$$\text{Massa SAT} = (\text{Frasco} + \text{fração de SAT}) - \text{Tara do frasco SAT} \quad (1)$$

$$\text{Massa ARO} = (\text{Frasco} + \text{fração de ARO}) - \text{Tara do frasco ARO} \quad (2)$$

$$\text{Massa NSO} = (\text{Frasco} + \text{fração de NSO}) - \text{Tara do frasco NSO} \quad (3)$$

(B) Quantificação das porcentagens:

$$\% \text{ SAT} = (\text{Massa SAT} \times 100) / \text{Massa de óleo efetivo na coluna} \quad (4)$$

$$\% \text{ ARO} = (\text{Massa ARO} \times 100) / \text{Massa de óleo efetivo na coluna} \quad (5)$$

$$\% \text{ NSO} = (\text{Massa NSO} \times 100) / \text{Massa de óleo efetivo na coluna} \quad (6)$$

3.4 CROMATOGRAFIA GASOSA

Na cromatografia gasosa, os componentes de uma amostra vaporizada são separados em consequência de sua partição entre uma fase móvel gasosa e uma fase estacionária líquida ou sólida contida em uma coluna (SKOOG et al,2009). Nesta técnica, ao contrário de muitos outros tipos de cromatografia, a fase móvel não interage com as moléculas do analito, servindo apenas como gás de arraste, sendo mais usual o hélio, por ser um gás quimicamente inerte. Os resultados deste procedimento são apresentados em um gráfico (cromatograma) no qual observa-se a distribuição dos compostos mais abundantes. A amostra é introduzida na coluna contendo a fase estacionária, através de um sistema de injeção, e o uso de temperaturas convenientes no local de injeção da amostra e na coluna, possibilitam a vaporização destas substâncias que, de acordo com suas propriedades e as da fase estacionária, são retidas por tempos determinados e chegam à saída da coluna em tempos diferentes. O uso de um detector adequado na saída da coluna torna possível a detecção e quantificação destas substâncias (COLLINS,1997).

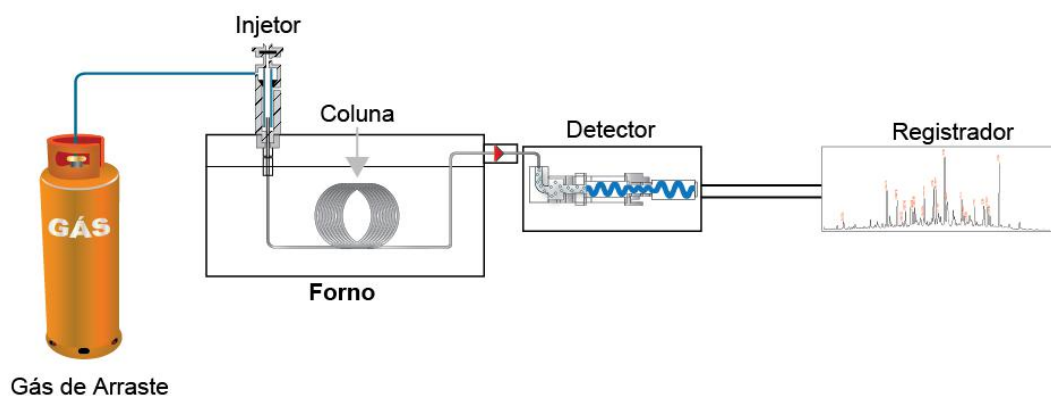


Figura 9. Esquema de funcionamento da cromatografia gasosa (CG).

3.4.1 GÁS DE ARRASTE: REGULADORES DE PRESSÃO E FLUXO

A função do gás usado como fase móvel é apenas de carrear os componentes da amostra através da coluna, sem participar dos processos de interação. Exemplos de gases mais utilizados em CG são He, H₂, e N₂.

O Cilindro de gás normalmente possui uma válvula que serve apenas para abrir e fechar a saída de gás. Na saída do cilindro acopla-se um manômetro para medir a pressão no interior do cilindro e reduzir a pressão de saída para o sistema cromatográfico. Antes do cromatógrafo, podem ser interpostos filtros, que podem servir para reter umidade e impurezas do gás de arraste.

A eficiência da coluna é altamente dependente da escolha apropriada da velocidade linear do gás de arraste (COLLINS, 1997).

3.4.2 INJETOR DE AMOSTRAS

3.4.2.1 AMOSTRAS LÍQUIDAS

A grande maioria das amostras líquidas requer, para sua rápida volatilização, que a temperatura do injetor esteja de 20° a 30° C acima da temperatura de ebulição do componente menos volátil. O dispositivo comumente empregado para amostras líquidas é a micro-seringa.

O gás de arraste entra no injetor (Figura 10) e arrasta a amostra vaporizada por aquecimento para dentro da coluna. A amostra é introduzida através de um septo, que veda a entrada do injetor, por uma seringa, que expelle a amostra dentro do liner de vidro. O injetor possui, para divisão de fluxo, uma outra saída, com uma válvula que controla o quanto de amostra entrará realmente na coluna. Junto ao septo há outra saída, para purgar vapores de resíduos de amostra, que fiquem retidos junto ao septo na retirada da agulha (JUNIOR, 2011).

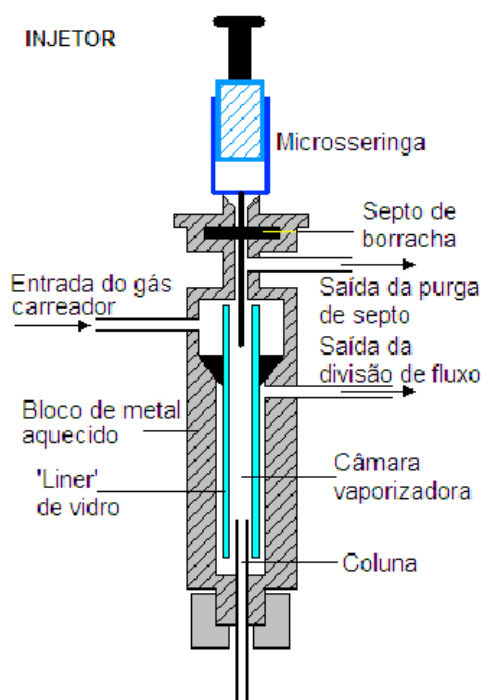


Figura 10. Sistema injetora em CG

3.4.2.2 AMOSTRAS GASOSAS

Quando a amostra a ser analisada é um gás à temperatura ambiente, o injetora não necessita ser aquecido, uma vez que a amostra já se encontra vaporizada. Existem dois tipos para injeção de amostras gasosas: seringas denominadas “gás tight”, que apresentam vedação especial para gases, permitindo a reprodutibilidade nas áreas dos picos, e as válvulas, que são mais caras, mas permitem maior reprodutibilidade nas injeções, além de serem de fácil manipulação e admitirem a automação do sistema (JUNIOR, 2011).

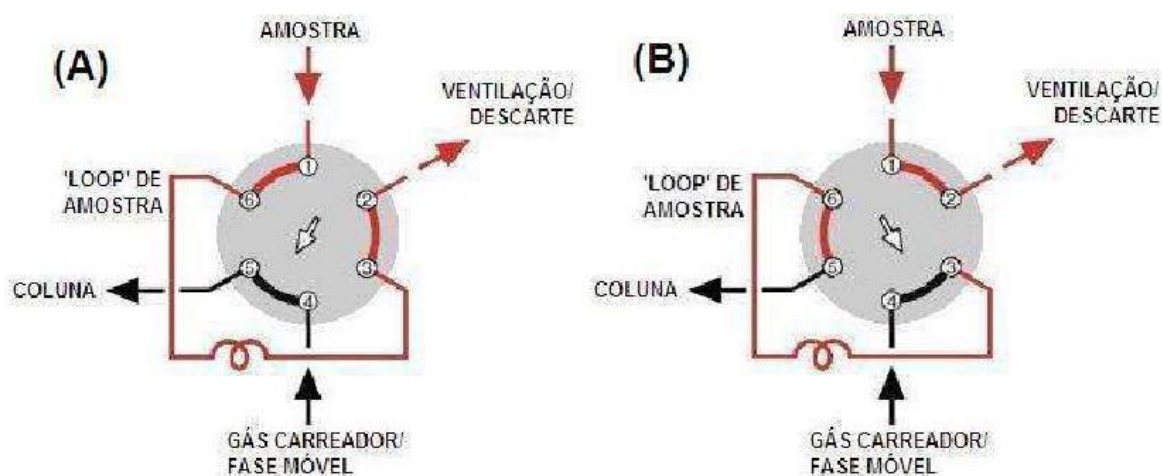


Figura 11. Esquema de funcionamento das válvulas para injeção amostras gasosas em CG

3.4.2.3 AMOSTRAS SÓLIDAS

Apesar de existirem alternativas, a maneira mais prática de injeção para amostras sólidas é a dissolução da mesma em solvente apropriado, para injeção como amostras líquidas. Uma alternativa para amostras líquidas e sólidas é o uso de micro-extração em fase sólida, em que os vapores da amostra são adsorvidos em uma fibra apropriada e depois desorvidos por aquecimento dentro do injetor (JUNIOR, 2011).

3.4.3 COLUNA CROMATOGRÁFICA

A separação efetiva dos componentes de uma amostra é efetuada na coluna cromatográfica. A natureza do tubo, do suporte sólido, o tipo e a quantidade da fase estacionária, o método de recheio, o comprimento e a temperatura são fatores importantes para obter a resolução desejada (JUNIOR, 2011).

Os principais tipos de colunas para cromatografia gasosa são: Colunas empacotadas (Figura 12) e colunas capilares (Figura 13).

Nas colunas empacotadas, o material dos tubos é geralmente aço inoxidável, cobre, alumínio ou vidro borossilicato e as colunas são preenchidas integralmente com o recheio, que é o conjunto, suporte mais a fase estacionária. Em alguns casos, no entanto, o suporte pode ser a própria fase estacionária (JUNIOR, 2011).

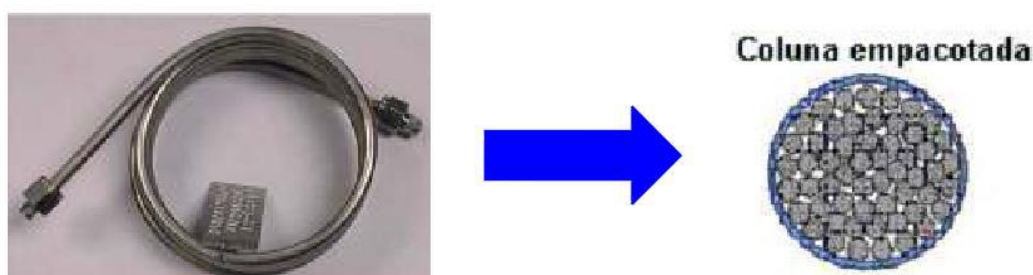


Figura 12. Coluna empacotada

Nas colunas capilares, a fase estacionária é depositada na forma de um filme fino e uniforme na parede interna do tubo, deixando a parte central oca.

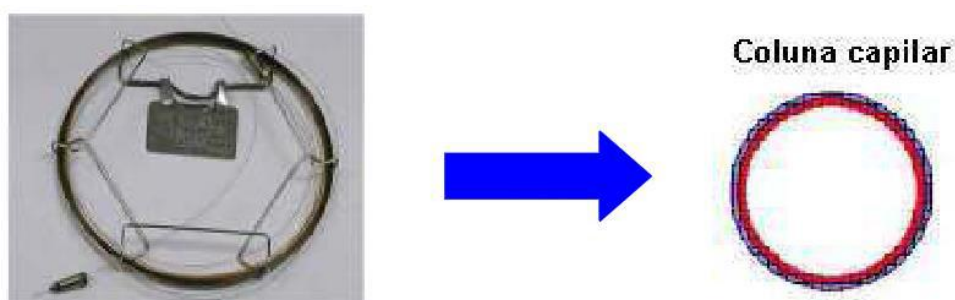


Figura 13. Coluna capilar

3.4.3.1.1 FASE ESTACIONÁRIA

A característica química da fase estacionária (FE) influencia na qualidade da separação das substâncias que compõem uma dada amostra. Pode-se escolher a fase baseando-se na polaridade da amostra que será eluída na coluna. Os tipos de interação que ocorrem com mais frequência entre a substância e a FE são: forças de Van der Waals, interações dipolo-dipolo e pontes de hidrogênio.

Supondo uma FE líquida, onde ocorre partição, em geral os solutos polares são retidos em maior extensão conforme a polaridade aumenta. Por outro lado, solutos não polares são retidos em maior extensão conforme a polaridade diminui. Tratando-se de fase apolar, os solutos apolares vão reagir de forma semelhante, sem nenhuma seletividade especial, sendo separados na ordem dos seus pontos de ebulição. Neste último caso, a pressão de vapor do composto altera a partição entre fase móvel e fase estacionária, fazendo com que os compostos de maior pressão de vapor (menor ponto de ebulição) eluam mais rapidamente (JUNIOR, 2011).

Para uma FE sólida, onde ocorre adsorção, substâncias que são adsorvidas de forma semelhante podem ser separadas, se apresentarem volatilidades diferentes.

3.4.3.1.2 FORNO DA COLUNA: CONTROLE DE TEMPERATURA

Outro fator que deve ser ressaltado em relação as colunas cromatográficas é a temperatura do forno da coluna. Diferentemente do injetor e do detector, o forno da coluna pode variar de temperatura ao longo da corrida (rampa de aquecimento). Esse recurso é usado para diminuir o tempo de corrida, diminuindo a distância entre picos muito afastados, obtendo picos mais finos e melhor relação sinal/ruído, ou melhorar a separação entre picos que coeluem (JUNIOR, 2011).

3.4.3.2 DETECTORES

Os detectores podem ser universais, seletivos ou específicos. Os detectores universais respondem a todos os compostos presentes no eluente da coluna, com exceção da fase móvel; os seletivos respondem a um determinado grupo de componentes presentes na fase móvel, enquanto os específicos respondem a um único componente ou a um número limitado de componentes de características químicas similares. As principais características para um bom detector são:

- Sensibilidade Elevada: A sensibilidade de um detector (S) é igual à saída de sinal por unidade de concentração ou por unidade de massa de uma substância

que entra no detector com a fase móvel. Assim sendo, um detector mais sensível irá gerar um sinal elétrico maior para uma mesma quantidade de amostra.

- Baixo nível de ruído: O ruído do detector é a amplitude das variações aleatórias do sinal do detector. O detector ideal apresenta baixo nível de ruído e pode trabalhar em condições operacionais mais extremas, detectando quantidades muito pequenas do analito.
- Resposta: É o valor do sinal elétrico gerado a partir de uma determinada quantidade de amostra que chega até ele.
- Ampla faixa de linearidade: A linearidade é a faixa na qual o tamanho do sinal pelo detector e o valor da concentração do analito guardam sempre a mesma proporção entre si.
- Quantidade mínima detectável (D): É a concentração ou fluxo de massa de soluto na fase móvel que produz um sinal de 3 vezes o sinal do ruído. (D) é expressa como a concentração ou o fluxo de massa do soluto na fase móvel e que atinge o detector. O detector que apresente baixo (D), permitirá a análise de solutos em baixas concentrações.

Os principais tipos de detectores utilizados em cromatografia gasosa são: o detector de ionização de chama, o detector de condutividade térmica, o detector de captura eletrônica e o detector fotométrico de chama (JUNIOR, 2011).

3.4.3.2.1 DETECTOR DE IONIZAÇÃO DE CHAMA

Os íons são gerados pela ionização de compostos orgânicos, propiciada pela alta temperatura da chama de hidrogênio. Um coletor tipo eletrodo cilíndrico colocado a poucos milímetros da parte superior da chama é o lugar em que a corrente iônica é medida, através do estabelecimento de um potencial entre o setor de formação dos íons e o eletrodo coletor. Pequenos sinais de corrente são ampliados e passados para o registrador. A performance do detector é influenciada pela adequada mistura de ar e hidrogênio na chama (JUNIOR, 2011).

3.4.3.2.2 DETECTOR DE CONDUTIVIDADE TÉRMICA

O funcionamento está baseado no princípio de que o corpo quente perde calor a uma velocidade que depende da composição dos gases que o rodeiam. A perda de calor pode então ser usada como uma medida da composição do gás. Nesses detectores, o corpo quente é um filamento de um metal (Pt, W, Ni, etc), encerrado dentro de um bloco metálico. O gás a ser analisado passa através do filamento, o qual é aquecido por uma corrente elétrica constante. A

velocidade das moléculas que batem no filamento é função do peso molecular e, como resultado, quanto menor a molécula, maior a sua velocidade e mais alta será sua condutividade térmica. Hidrogênio molecular e hélio são as moléculas que tem a maior condutividade térmica. Com o gás de arraste puro, fluindo no detector, a perda térmica é constante e também a temperatura do filamento. Se a composição do gás muda, a temperatura do filamento se altera causando uma correspondente mudança em sua resistência elétrica (JUNIOR, 2011).

3.4.3.2.3 DETECTOR DE CAPTURA ELETRÔNICA

O princípio de detecção usado é o decaimento de isótopos radioativos que produzem partículas beta. Tais partículas colidem com as moléculas do gás de arraste produzindo elétrons que formam uma corrente chamada de corrente de fundo. Moléculas que contem átomos eletronegativos, principalmente os halogênios, capturam os elétrons de baixa energia, produzidos no detector, diminuindo assim a corrente de fundo que é registrada como um sinal que, por sua vez, constitui o registro físico relacionado com a concentração do soluto (JUNIOR, 2011)

3.4.3.2.4 DETECTOR FOTOMÉTRICO DE CHAMA

Este detector é usado para compostos fosforados e sulfurados, e atua através da medida do espectro de emissão de luz, emitida por estes compostos quando queimados em chama rica de hidrogênio. Essas espécies quimiluminescentes emitem luz a comprimentos de onda característicos para cada elemento. Quando espécies contendo fósforo ou enxofre entram na chama, a emissão ocorre e a luz é transmitida através de um filtro (que seleciona o espectro de emissão a ser medido) para um fotomultiplicador. Os compostos fosforados emitem luz verde, e os sulfurados emitem luz azul (JUNIOR, 2011).

3.4.4 REGISTRADORES

A função do registrador é imprimir o sinal elétrico proveniente do detector, o qual deverá ser proporcional à quantidade de amostra injetada no sistema cromatográfico. Desta forma, o cromatograma obtido no registrador permitirá uma análise qualitativa e/ou quantitativa da amostra em estudo (JUNIOR, 2011).

3.5 CROMATOGRAFIA GASOSA APLICADA À GEOQUÍMICA DO PETRÓLEO

A análise do óleo por cromatografia gasosa (*GC-Whole Oil ou fingerprint*) é uma ferramenta de grande importância na caracterização do mesmo, auxiliando na avaliação da origem, grau de evolução térmica, nível de biodegradação e ambiente deposicional. O resultado dessa análise é apresentado por cromatogramas, onde podem ser identificadas as parafinas normais e os isoprenóides pristano e fitano.

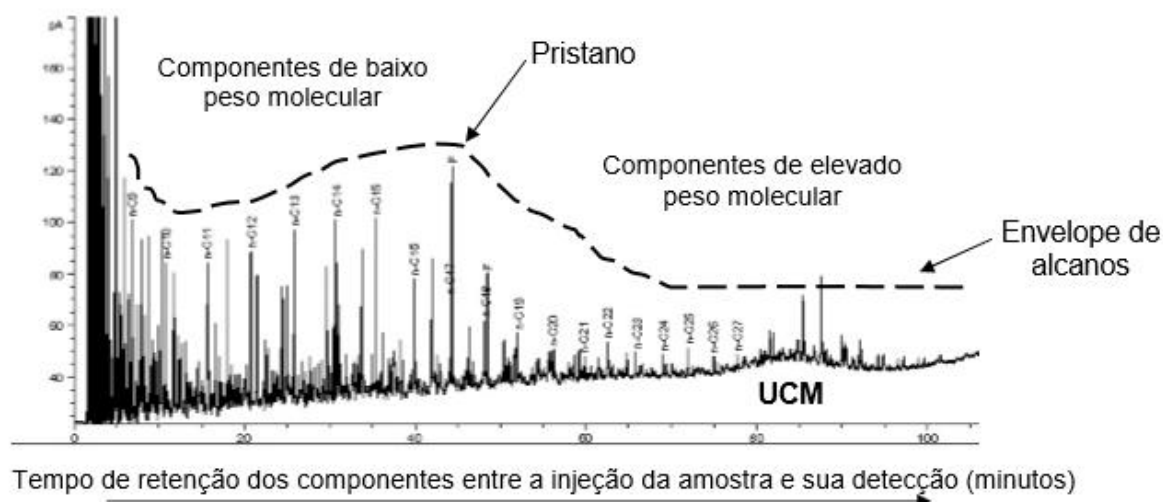


Figura 14. Cromatograma de análise de GC-Whole Oil.

a) Grau de evolução Térmica (Maturação)

Com o aumento da temperatura, os biomarcadores sofrem alterações estruturais (isomerização e aromatização dos compostos) e degradação térmica. Assim, o monitoramento dessas alterações e a relação de compostos estáveis e instáveis permitem estabelecer o grau de maturação térmica da matéria orgânica em óleos, sedimentos e rochas (KILLOPS & KILLOPS, 2005; BROCKS et al., 2003; MILES, 1989).

Um parâmetro bastante utilizado para inferir sobre a maturidade de um óleo, são as razões Pristano/ nC_{17} e Fitano/ nC_{18} :

Pristano/ $nC_{17} > 1$ e Fitano/ $nC_{18} > 1$ – óleo ou extrato imaturo

Pristano/ $nC_{17} < 1$ e Fitano/ $nC_{18} < 1$ – óleo ou extrato maturo

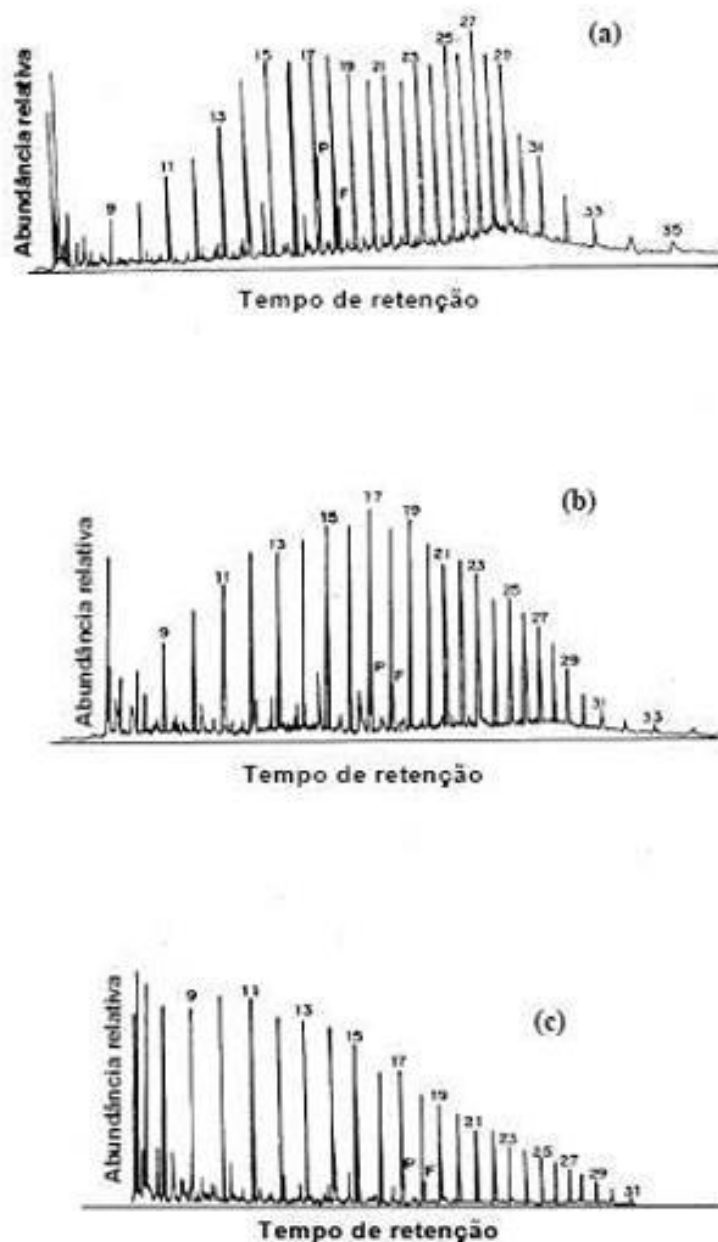


Figura 15. Distribuição das parafinas em óleos em função da maturação: (a) maturação inicial; (b) maturação intermediária; (c) maturação avançada. (Modificado de GAGLIANONE & TRINDADE, 1988).

b) Nível de biodegradação

A biodegradação de óleos é dada por bactérias introduzidas na rocha reservatório pela circulação de águas subterrâneas. Estes micro-organismos atacam os hidrocarbonetos na seguinte ordem: Hidrocarbonetos lineares, ramificados, isoprenoides e cicloalcanos conforme figura 16. Desta forma, a falta de parafinas normais dá a indicação do nível de biodegradação do óleo (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

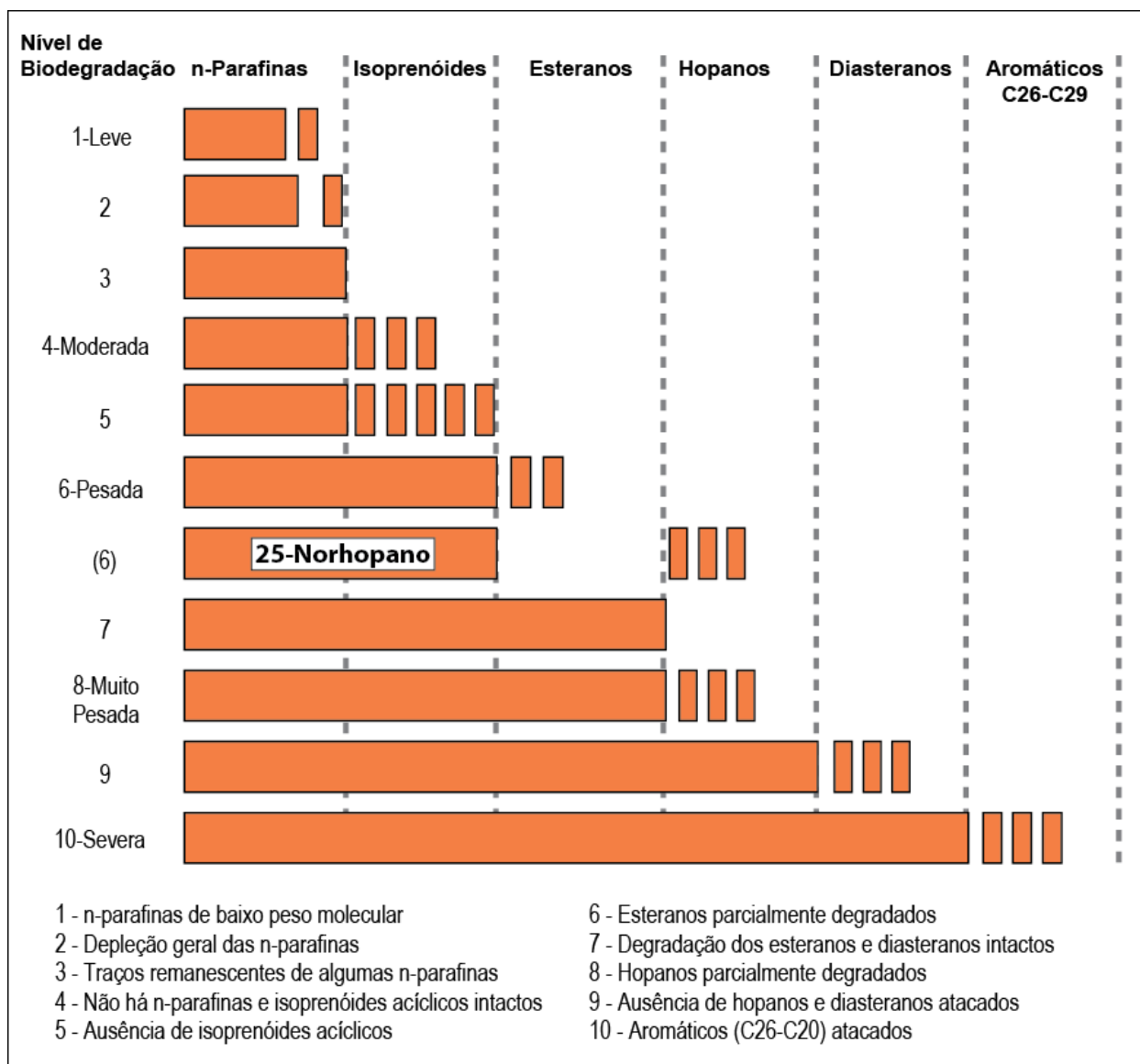


Figura 16. Efeitos dos diversos níveis de biodegradação sobre a composição dos óleos em função da intensidade da alteração em uma escala de 1 (leve) a 10 (severa). (PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Isso pode ser melhor observado através de cromatogramas de óleos em estados crescentes de nível de biodegradação, conforme mostrado na figura 17.

Biodegradação em Óleos

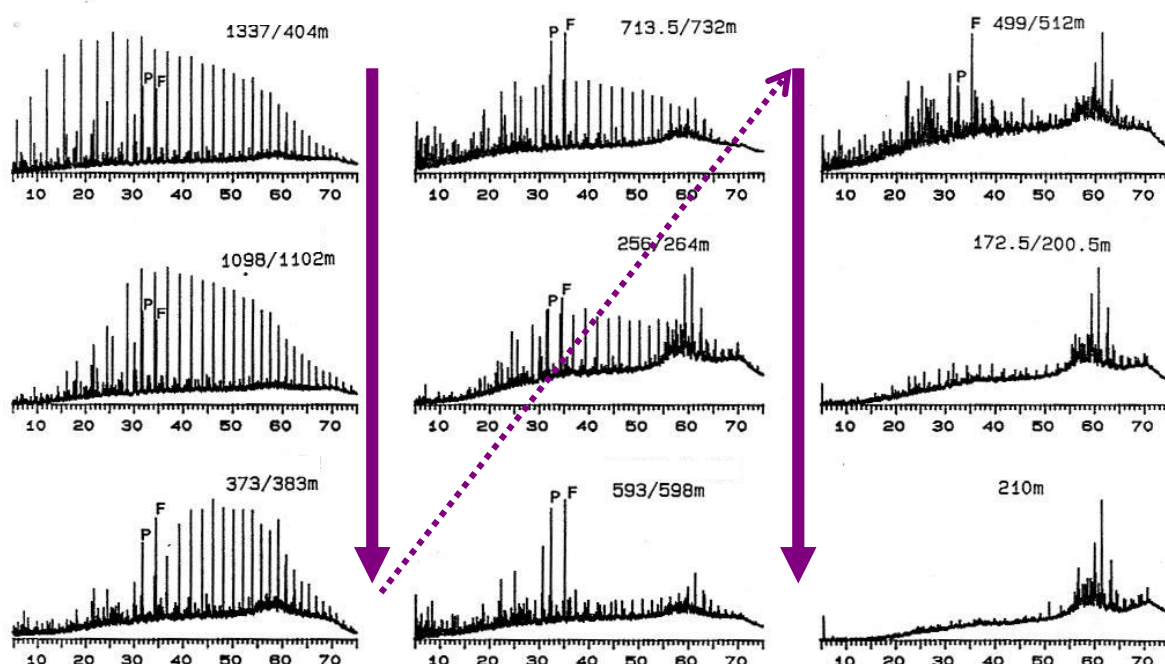


Figura 17. Exemplos de óleos em diferentes estágios de degradação

A análise regional de indicadores de biodegradação possibilita determinar o local da penetração de micro-organismos na bacia. Esta informação permite conduzir a prospecção para regiões da bacia menos afetada pela biodegradação e conseqüentemente, mais rica em hidrocarbonetos. (Petres & Moldowan, 1993)

c) Ambiente deposicional

Dependendo das características ambientais no momento de deposição, as moléculas podem sofrer alterações diferenciadas (PETERS et al., 2005; CMIEL & FABIANSKA, 2004; BROCKS & SUMMONS, 2003; HOLBA et al., 2003). Um exemplo dessas alterações pode ser observado nos isoprenóides mais utilizados como biomarcadores do petróleo, que são o pristano e fitano. Estes se originam da cadeia lateral da clorofila de organismos fotoautotróficos. Sob condições de anoxia, a cadeia lateral é clivada, produzindo o fitol, o qual é reduzido para dihidrofitol e, posteriormente para fitano. Em condições oxidantes o fitol é oxidado a ácido fitênico, descarboxilado a pristeno e então reduzido a pristano.

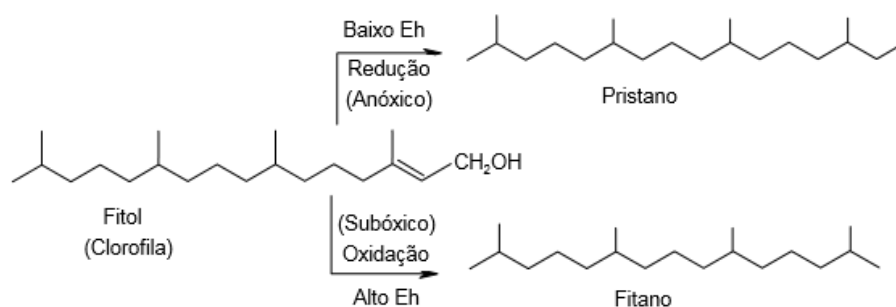


Figura 18. Origem diagenética do Pristano e do Fitano a partir do Fitol. (modificado de PETERS & MOLDOWAN, 1993).

Por esta razão, pristano e fitano são comumente utilizados para determinar as condições de deposição da matéria orgânica.

Pristano/Fitano > 1 – ambiente oxidante

Pristano/Fitano < 1 – ambiente redutor

d) Origem da matéria orgânica

A origem da matéria orgânica pode ser inferida devido ao fato que organismos distintos sintetizam moléculas semelhantes em função, mas com estrutura ligeiramente diferente. Isto é, apesar de todos os organismos sintetizarem esteróis, o número de carbonos na cadeia principal é variável conforme o habitat. Pode-se inferir, basicamente, se a MO é oriunda de organismos terrestres, marinhos ou lacustres (PETERS et al., 2005; BROCKS & SUMMONS, 2003).

A distribuição das parafinas normais informa a origem do óleo ou extrato. Aqueles oriundos de origem continental apresentam predominância nas parafinas mais pesadas (C₁₅-C₂₅); já nos de origem marinha, predominam as parafinas de peso molecular mais baixo (C₁₂-C₁₇).

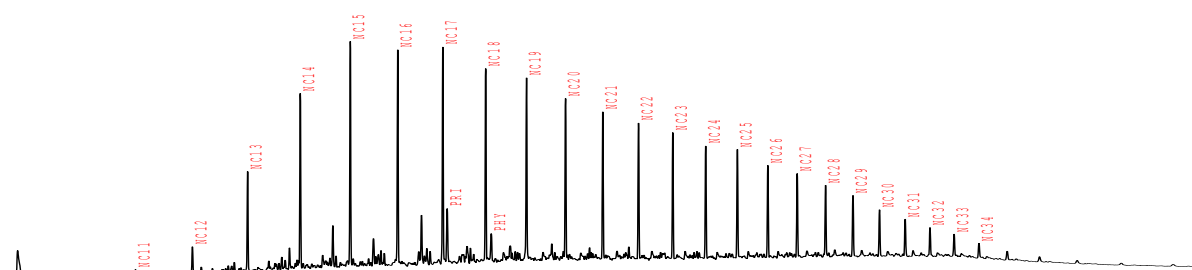


Figura 19. Óleo de origem marinha

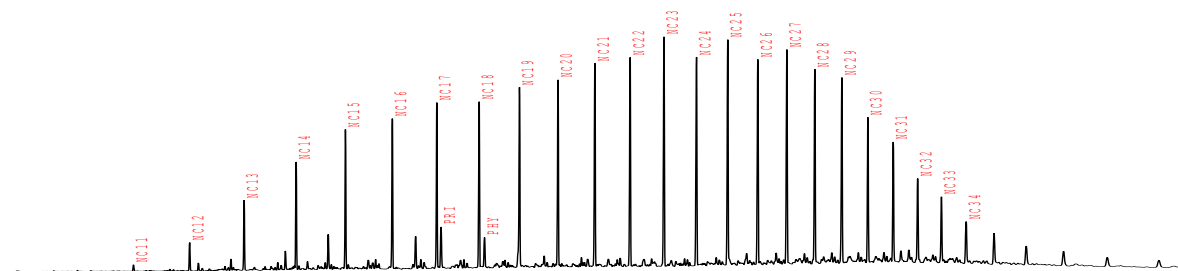


Figura 20. Óleo de origem continental

4 PLANO DE AULA

Plano de aula programado para três aulas de 90 minutos cada, sendo duas aulas expositivas dialogadas e uma aula experimental.

4.1 AULA 1

Objetivos

- Definir e classificar petróleo, assim como seus processos de geração e acumulação.
- Compreender a importância da geoquímica orgânica na exploração do petróleo.
- Entender de maneira geral os mecanismos de separação nas técnicas cromatográficas de análise, particularizando a técnica de cromatografia líquida clássica em coluna.

Conteúdos

- Resumo de nomenclatura orgânica;
- Petróleo: composição química, classificação e geração;
- Geoquímica do petróleo: Biomarcadores, correlações óleo-óleo e óleo-rocha;
- Introdução aos métodos cromatográficos: aspectos teóricos gerais que envolvem o processo de separação cromatográfica;
- Cromatografia Líquida: Principais fundamentos, aplicações de cromatografia líquida em coluna aberta na geoquímica do Petróleo (SARA).

Materiais

- Projetor e quadro.

Procedimento

- 1º etapa (10 min). Fazer uma revisão breve de nomenclatura orgânica, para alinhar os termos utilizados na área geoquímica de petróleo.
- 2º etapa (35 min). Questionar sobre a importância do petróleo no nosso cotidiano e a sua influência socioeconômica para as regiões produtoras, após isto será apresentada uma ilustração com óleos de várias cores, para que através de uma discussão, a turma possa chegar à definição de petróleo. A partir disto, será mencionada a importância da classificação do petróleo na avaliação comercial do

mesmo (custos de produção e refino, possibilidades de subprodutos), discutindo os aspectos relacionados à diferença na composição do petróleo (sistemas petrolíferos, geração e migração do petróleo) e os fatores condicionantes para sua acumulação.

- 4º etapa (15 min). A partir das premissas de diferenças composicionais do petróleo e da série de fatores que devem coincidir para geração e acúmulo, apresentar a geoquímica do petróleo como ferramenta essencial na exploração do mesmo (diminuição do risco exploratório e como consequência, dos danos ambientais). Introduzir o conceito de biomarcadores e a sua aplicação para correlações óleo-óleo e óleo-rocha. Atentar para o fato de que além da pesquisa em exploração estas correlações também são utilizadas em casos de acidentes ambientais.
- 6º etapa (30 min). Introduzir métodos cromatográficos e apresentar a descrição da técnica de cromatografia líquida: definição, aplicações e mecanismo de interação na separação de compostos. Em seguida discutir as possíveis interpretações realizadas a partir do fracionamento de amostras de óleo, assim como as possibilidades de análises nas frações obtidas.

Avaliação

- Não se aplica.

4.2 AULA 2

Objetivos

- Compreender a técnica de cromatografia gasosa, assim como as suas principais aplicações em geoquímica de petróleo.

Conteúdos

- Cromatografia gasosa: Aspectos instrumentais, mecanismo de separação, desenvolvimento de método e aplicação em geoquímica de petróleo da análise de cromatografia gasosa (*GC-WHOLE OIL*).

Materiais

- Projetor e quadro.

Procedimento

- 1º etapa (60 min). Inicialmente será abordado o conceito de cromatografia gasosa: Aspectos instrumentais, mecanismo de separação e análise de cromatogramas.
- 2º etapa (25 min). Após a explanação do conteúdo teórico de cromatografia gasosa, serão apresentadas as possíveis inferências a partir dos dados obtidos.
- 3º etapa (5 min). Atentar aos alunos sobre a necessidade de análises com o maior número de dados possíveis para obtenção de melhor interpretação geoquímica.

Avaliação

Não se aplica.

4.3 AULA 3

Objetivos

- Realizar as técnicas de cromatografia líquida em coluna cromatografia gasosa;
- Interpretar os dados de análise obtidos.

Conteúdos

- Aula prática

Materiais

- Verificar no procedimento de análise (Anexos III e IV)

Procedimentos.

- 1º etapa (5 min). Separar a turma em grupos; distribuir o procedimento de análise para os grupos (Anexos III e IV) e entregar aos 3 *vials* identificados de 1 a 3 para análise de SARA (óleos diferentes) e um 1 *vial* separado para análise de *fingerprint*, sendo este, um dos três óleos disponíveis para a análise de SARA, sem que o aluno saiba qual.
- 2º etapa (15 min). Os grupos devem iniciar a prática pela realização de cromatografia gasosa (GC-FID) no extrato preparado a partir do *vial* para a análise de *fingerprint*.

NOTA: Caso não haja disponibilidade de instrumento para análise de GC-FID pelos grupos, realizar a análise demonstrativamente e distribuir o cromatograma gerado para todos os grupos, após o final da corrida.

- 3º etapa (30 min). Durante a corrida da amostra no GC-FID, os alunos devem preparar três colunas de vidro para o fracionamento dos óleos identificados de 1 a 3, e realizar o fracionamento dos mesmos.
- 4º etapa (30 min). Informar aos alunos sobre a avaliação (subitem 10.6)

Avaliação

- Apresentação de relatório com dados obtidos na aula prática, contendo todas as inferências possíveis sobre origem da matéria orgânica, ambiente deposicional, grau de evolução térmica e nível de degradação das amostras analisadas.
- Informar sobre a possibilidade de correlação entre os óleos analisados por cromatografia líquida em coluna com o óleo analisado por GC-FID.

5 CRITÉRIOS DE AVALIAÇÃO DA PROPOSTA

A avaliação da eficácia do modelo de aula proposto, deverá ser feita de forma a acompanhar o desenvolvimento dos estudantes e a capacidade de aquisição das competências que se pretende trabalhar.

Para que se possa realizar esta avaliação, o aluno deve ser observado continuamente, em relação a sua capacidade de refletir sobre conceitos, de acessar informações pré-assimiladas, de interagir significativamente com os pares, de perceber suas dificuldades e de superá-las.

Isto pode ser verificado através da utilização de dois instrumentos estabelecidos na metodologia proposta: o caráter dialógico da aula e a apresentação do relatório ao final da aula prática.

Durante a execução da proposta, o professor deve se valer do caráter dialógico das aulas para verificar se foram atingidos os seguintes objetivos específicos: aprendizagem dos tópicos químicos abordados, através da contextualização do conteúdo; explicação dos fenômenos naturais; apreciação do papel do cientista em uma investigação e detecção de erros conceituais;

E para que se possa verificar a consolidação dos conceitos científicos por meio da prática, o educador deve utilizar o relatório final, conforme proposto na aula 3.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A linguagem química utilizando temas sociais deve permitir ao aluno compreender sua importância para o conhecimento químico, bem como seus princípios gerais, a fim de que ele possa interpretar o significado correspondente da simbologia química tão frequentemente empregada nos meios de comunicação. É importante que os alunos tenham uma concepção de ciência como atividade humana em construção, considerando-se seus aspectos históricos.

Os métodos experimentais devem auxiliar o aluno na compreensão dos fenômenos químicos e não formar cientistas. Deve haver uma articulação entre o nível macroscópico (fenomenológico) e microscópico (teórico-conceitual e atômico-molecular), para melhor compreensão do conhecimento químico. Assim, os conceitos e conteúdos não devem ter um fim em si mesmo, mas serem trabalhados a partir de ideias gerais que lhes deem um contexto.

Os professores de química devem utilizar temas químicos sociais, para construção, reconstrução e inter-relações dos conceitos no ensino, em conjunto com um tema organizador apropriado para uma contextualização do cotidiano, com uma atribuição muito positiva da aprendizagem realmente significativa.

O petróleo e seus derivados estão presentes no cotidiano do aluno. Dessa forma, esse tema é uma eficiente ferramenta de ensino, possibilitando o aprendizado de tópicos do programa de Química e também a formação de um cidadão mais consciente. O tema, aplicado nesta monografia, tem como objetivo estimular o aluno a observar experimentalmente a teoria previamente ensinada, dando a oportunidade ao professor de desenvolver estudos sobre quantificação, as características do petróleo, sua composição química e outras inúmeras possibilidades.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AQUINO NETO, F.R.A., NUNES, D.S.S., Cromatografia-Princípios básicos e Técnicas afins. Rio de Janeiro, Editora Interciência Ltda, 2003.
- BRASIL. Ministério da Educação (MEC) - Secretaria de Educação Média e tecnologia (Semtec). Parâmetros Curriculares Nacionais para o Ensino Médio. Brasília: MEC/Semtec, 2000.
- BRASIL. Ministério da Educação (MEC) - Secretaria de Educação Média e tecnologia (Semtec). PCN+ Ensino médio: orientações educacionais complementares aos Parâmetros Curriculares Nacionais – Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias. Brasília: MEC/SEMTEC, 2002.
- BRASIL. Ministério da Educação (MEC) – Programa Nacional de Acesso ao ensino Técnico e Emprego. (PRONATEC) – Disponível em <www.pronatec.mec.gov.br> Data de acesso 01/08/2015.
- BROCKS, J. J. & SUMMONS, R. E. 2003. Sedimentary hydrocarbons, biomarkers for early life. *Treatise on Geochemistry*, v. 8, p. 63-115.
- BROCKS, J. J.; LOVE, J. D.; SNAPE, C. E.; LOGAN, G. A.; SUMMONS, R. E. & BUICK, R. 2003. Release of bound aromatic hydrocarbons from late Archean and Mesoproterozoic kerogens via hydrolysis. *Geochimica et Cosmochimica Acta*.
- CMIEL, S. R. & FABIANSKA, M. J. 2004. Geochemical and petrographic properties of some Spitsbergen coals and dispersed organic matter. *International journal of coal geology*, v. 57, p. 77-97.
- COLLINS, C.H., BRAGA, G.L., BONATO, P.S., 1997. “Introdução a Métodos Cromatográficos”. 7a Edição, Campinas, Editora da Unicamp.
- CUNHA, Luiz Antônio. O ensino profissional na irradiação do industrialismo. São Paulo: Unesp, Brasília, DF: Flacso, 2000.
- EGLINTON, G., SCOTT, P.M. BELSKY, T., BURLINGAME, A.L. and CALVIN, M., 1964. Hydrocarbons of biological origin from a one-billion-year-old sediment. *Science*, 145:263--264.

- FERREIRA, J. C. 1989. Geologia do petróleo. Rio de Janeiro, Petrobras. (Apostila)
- FONSECA, Celso Suckow. História do Ensino Industrial no Brasil. Rio de Janeiro: Escola Técnica, 1961.
- FREIRE, P. (2005): Pedagogia da autonomia: saberes necessários à prática educativa. 31. Ed. São Paulo: Paz e Terra.
- GAGLIANONE, P. C., TRINDADE, L. A. F., 1988, “Caracterização Geoquímica dos óleos da Bacia do Recôncavo”, Geochimica Brasiliensis.
- GARCIA, Sandra Regina de oliveira. “O fio da história: a gênese da formação profissional no Brasil”. In: Trabalho e Crítica. São Leopoldo: Ed. UNISINOS, 2000
- HOLBA, A. G.; DZOU, L. I.; WOOD, G. D.; ELLIS, L.; ADAM, P.; SCHAEFFER, P.; ALBRECHT, P.; GREENE, T.; HUGHES, W. B. 2003. Application of tetracyclic polyprenoids as indicators of input from fresh-brackish water environments. Organic Geochemistry, v.34, p.441-469.
- HORSFIELD, B., & RULLKOTTER, J., 1994. “Diagenesis, Catagenesis and Metagenesis of Organic Matter. In: MAGOON, Leslie B., DOW, Wallace G. (Eds). The Petroleum System: from Source to Trap”. Tulsa: The American Association of Petroleum Geologists, 1994
- HUNT, E. J., 1996, Petroleum Geochemistry and Geology, 2 ed. New York, W. H. Freeman and Company. Hunt, J. M. 1995. Petroleum Geochemistry and Geology. 2º ed. Ed. Freeman.
- JUNIOR, A. I. S., 2011, Apostila de Cromatografia Gasosa, IFRJ – Campus Maracanã.
- KILLOPS, S. D. & KILLOPS, V. J. 2005. Introduction to Organic Geochemistry. 2º ed. Blackwell Publishing.
- MENEZES, L. C. Parâmetros Curriculares Nacionais (Ensino Médio). Parte III: Ciências da Natureza, Matemática e suas Tecnologias. Brasília, 2001.
- MILES, J. A. 1989. Illustrated glossary of petroleum geochemistry. Oxford University Press.

PETERS, K.E., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide: Interpreting Molecular Fossils in Petroleum and Ancient Sediments*, New Jersey, Prentice-Hall Inc, 1993.

PETERS, K.E., WALTERS, C.C., MOLDOWAN, J.M., *The Biomarker Guide: Biomarkers and Isotopes in the Petroleum Exploration and Earth History*, 2nd Edition, Vol.2, Cambridge University Press, 2005.

SANTOS, W. L. P. dos (1992). O ensino de química para formar o cidadão: principais características e condições para a sua implantação na escola secundária brasileira. Dissertação (Mestrado em Educação) – Faculdade de Educação da Universidade Estadual de Campinas

SEIFERT, W.K., MOLDOWAN, J.M., 1986. “Use of biological markers in petroleum exploration”. In: Jonhs, R.B. (eds), *Methods in Geochemistry and Geophysics*, v.24, Elsevier, Amsterdam, pp. 261-290.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. *Princípios de Análise Instrumental*. 6ª ed. Porto Alegre: Editora Bookman, 2009.

SKOOG, D.A., HOLLER, F.J & NIEMAN, T.A., 2002. “Princípios de Análise Instrumental”. 5a Ed, Editora Bookman

TISSOT, B., & WELTE, D.H., 1984. “Petroleum Formation and Occurrence”. 2 ed., New York, Springer-Verlag.

TISSOT, B.P., & WELTE, D.H., 1978. “Petroleum Formation and Occurrence”. Berlim, Springer – Verlag.

TREIBS, A., 1936. Chlorophyll- und Haminderivate in organischen Mineralstoffen. *Angewante Chemie* 49, 682–688.

WAGNER, F. J.; IGLEHART, C. F. *North American Drilling Activity in 1973*. Editora American Association of Petroleum Geologist, 1974.

8 ANEXOS

ANEXO I

Ministério da Educação

Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica

Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ

Pró-reitoria de Ensino Técnico



Ementário do Curso Técnico em Química

1º período

Disciplina: Química Geral I
EMENTA: Teoria atômico-molecular, estrutura atômica, classificação periódica e Ligação Química
Disciplina: Biologia I
EMENTA: Constituição Química dos Organismos. Organização Básica das Células. Membrana Plasmática. Citoplasma. A Célula e o Metabolismo Energético.

2º período

Disciplina: Química Geral II
EMENTA: Funções Químicas, reações químicas, relações fundamentais e estequiometria
Disciplina: Biologia II
EMENTA: Núcleo Celular. A Célula e o Metabolismo de Controle. Divisão Celular : mitose e meiose. Reprodução.

3º período

Disciplina: Química Orgânica I
EMENTA: Introdução ao estudo da química orgânica: desenvolvimento da química orgânica, representação de fórmulas estruturais e cadeias carbônicas. Funções orgânicas: hidrocarbonetos alifáticos, compostos aromáticos, grupos funcionais, propriedades de compostos orgânicos e acidez e basicidade de compostos orgânicos. Isomeria: isomeria plana e estereoquímica.
Disciplina: Química Inorgânica I
EMENTA: Estrutura atômica e Classificação periódica, Ligação química, Água, Ligação metálica e Aplicações industriais.
Disciplina: Físico-Química I
EMENTA: Gases. Radioatividade. Soluções. Soluções Coloidais. Propriedades Coligativas. Termodinâmica Química.
Disciplina: Biologia III
EMENTA: Conceitos Associados à Genética Básica. Bases Genéticas da herança. Introdução à Biotecnologia e Engenharia Genética. Noções de Evolução.

4º período

Disciplina: Química Inorgânica II
EMENTA: Gases: estruturas, propriedades, obtenções e aplicações. Estrutura e aplicações dos compostos de coordenação. Tópicos complementares sobre propriedades e características gerais dos elementos na família: solubilidade e hidratação.
Disciplina: Química Orgânica II

EMENTA: Estrutura e Estabilidade de Intermediários: Intermediários em Química Orgânica e Classificação de Reagentes em Reações de Química Orgânica. Reações de Substituição x Eliminação: Substituição Nucleofílica à Carbono Saturado e Reações de Eliminação em haletos de alquila e álcoois. Reações de Substituição em carbono insaturado: Substituição Eletrofílica Aromática e Substituição Nucleofílica à Carbono Insaturado. Reações de Adição Nucleofílica à Carbonila.

Disciplina: Físico-Química II

EMENTA: Equilíbrio Químico Homogêneo. Equilíbrio Químico Heterogêneo. Cinética Química. Eletroquímica

Disciplina: Biologia IV

EMENTA: Conceitos de nomenclatura científica e classificação dos seres vivos. Grupamento dos seres vivos em 5 reinos. Introdução à Ecologia como ciência, fatores abióticos; habitat e nicho ecológico. Níveis tróficos; Cadeias e teias tróficas; Produção primária x respiração; Pirâmides ecológicas; Fluxo de energia e ciclo dos nutrientes ao longo das cadeias alimentares. Principais impactos ambientais provocados pela ação antrópica.

5º período

Disciplina: Química Orgânica III

EMENTA: Adição eletrofílica e por radicais livres. Reações de oxidação. Reações de Redução. Retroanálise e síntese orgânica e aplicações de química orgânica: pigmentos, polímeros, aromas, etc.

Disciplina: Química Analítica Qualitativa I

EMENTA: Introdução ao Estudo de Química Analítica: marcha geral de análise, seletividade e especificidade, sensibilidade ou limite de detecção. Equilíbrio em meio homogêneo (Ácido - Base): teoria ácidobase (segundo Arrhenius, Brønsted e Lewis), constante de equilíbrio, mapa ácido-base relativo ao meio aquoso, efeito nivelador, especiação no sistema ácido - base como função pH x pKa, previsão das reações com transferência de prótons. Cálculo de pH_3O^+ de soluções. Funções de distribuição a. Análise sistemática x análise assistemática: análise de Ânions.

Disciplina: Química Analítica Quantitativa I

EMENTA: Importância da análise quantitativa. Métodos quantitativos. Revisão de cálculos estequiométricos e cálculo de concentração. Marcha geral de análise. Amostragem. Medição em química analítica. Material volumétrico e balança analítica. Introdução à análise volumétrica. Volumetria de neutralização. Análise gravimétrica.

6º período**Disciplina:** Análise Orgânica

EMENTA: Métodos gerais para análise sistemática de substâncias orgânicas por métodos químicos: análise preliminar, ensaios de solubilidade, métodos e procedimentos de determinação de constantes físicas, ensaios de análise elementar qualitativa, ensaios de análise funcional e derivatização de funções orgânicas. Introdução à espectroscopia no infravermelho: fundamentos da espectroscopia no infravermelho e espectrometria no infravermelho como uma técnica de análise funcional.

Disciplina: Química Analítica Qualitativa II

EMENTA: Equilíbrio em Sistema Heterogêneo. Reações de Complexação. Reações Redox. Método gráfico para determinação e especiação das espécies químicas estudadas. Análise sistemática x Análise assistemática: análise de cátions

Disciplina: Química Analítica Quantitativa II

EMENTA: Volumetria de oxidação-redução. Volumetria de precipitação. Volumetria de complexação.

Disciplina: Bioquímica

EMENTA: Introdução à bioquímica e propriedades da água. Células eucarióticas. Estrutura, propriedades e função das biomoléculas (aminoácidos, peptídeos e proteínas, enzimas, lipídeos, glicídios, vitaminas e ácidos nucleicos). Introdução ao metabolismo energético e fermentações.

Disciplina: Qualidade, Saúde e Segurança no Trabalho
EMENTA: Acidentes de Trabalho. Riscos das principais atividades laborativas. Agentes químicos. Controle. CIPA e Mapas de Risco. Prevenção e Combate a Incêndios. Boas Práticas de Segurança em Laboratório. Prática: avaliação de riscos em ambientes. 5S- Qualidade Total. Série das normas ISO 9000. Normas ISO 14000.

7º período

Disciplina: Análise Instrumental I
EMENTA: Potenciometria. Espectrofotometria. Absorção atômica.
Disciplina: Fundamentos da Metrologia
EMENTA: O que é metrologia. História das medições. Sistemas de unidades. Regras de arredondamento. Terminologia e conceitos gerais em metrologia. Instrumentos de medição. Resultados de medição. Confiabilidade metrológica. Laboratório de calibração e ensaio. Gerenciamento do sistema de comprovação metrológica.
Disciplina: Processos Inorgânicos
EMENTA: Tratamento de água para fins industriais e para abastecimento público, destacando semelhanças e diferenças. Processo de fabricação de produtos cerâmicos. Produção de cimento, incluindo os impactos associados e as opções de co-processamento. Produção de vidro. Tipos de vidro e suas diferentes composições. Siderurgia. Contemplando desde as etapas de beneficiamento de minério até a laminação. Produção de ácido sulfúrico. Produção de amônia. Indústria de Cl ₂ -soda.
Disciplina: Processos Orgânicos I
EMENTA: Petróleo. Óleos, gorduras e ceras. Produção de biodiesel. Sabões e glicerina.
Disciplina: Operações Unitárias I

EMENTA: Sistemas de Unidades. Análise Dimensional. Calor e Temperatura. Balanço de Massa. Balanço de Energia. Operações de Separação: Separações físicas e separações físico-químicas.

Disciplina: Microbiologia

EMENTA: Potenciometria. Espectrofotometria. Absorção atômica

8º período

Disciplina: Análise Instrumental II

EMENTA: Fundamentos da cromatografia. Cromatografia em fase gasosa. Cromatografia líquida de alta eficiência.

Disciplina: Processos Orgânicos II

EMENTA: Polímero: classificação, técnicas de polimerização, composição de artefatos poliméricos, identificação de principais reagentes e aditivos utilizados não processamento de borrachas e fibras, processamento de polímeros, processos de obtenção. Tintas e vernizes: tipos de tintas e vernizes, principais corantes e aplicações.

Disciplina: Operações Unitárias II

EMENTA: Fluidos: definição e noções de reologia. Viscosidade. Classificação dos fluidos. Fluidos como meio lubrificante. Propriedades físicas. Hidrostática. Hidrodinâmica. Tipos de escoamento.

Disciplina: Instrumentação Industrial

EMENTA: Evolução dos sistemas de instrumentação. Classes de instrumentos. Definições e nomenclatura. Medidores de pressão. Medidores de nível. Medidores de temperatura. Medidores de vazão. Analisadores industriais. Válvulas de controle. Introdução à Teoria de Controle

Disciplina: Processos Bioquímicos

EMENTA: Conceituação de processo fermentativo. Microrganismos para utilização industrial. Matérias-primas e meios de fermentação para utilização industrial. Principais etapas de um processo fermentativo. Classificação dos processos fermentativos quanto ao desenvolvimento do agente, regime de condução do processo e necessidade de oxigênio. Cinética de crescimento microbiano. Esterilização de equipamentos, meios e ar. Biorreatores. Bioprocessos.

Disciplina: Processos Produtivos e Meio Ambiente

EMENTA: Geração de energia elétrica. Petróleo e gás natural. Biodiesel e álcool combustível. Indústria da cerveja. Indústria de laticínios

Disciplina: Corrosão

EMENTA: Fundamentos básico: oxidação-redução, potencial de eletrodo, princípios eletroquímicos, pilha e eletrólise. Conceitos de corrosão. Formas de corrosão. Meios Corrosivos. Mecanismos básicos de corrosão. Heterogeneidades responsáveis por corrosão eletroquímica. Bio-corrosão. Avaliação da corrosão. Métodos de combate à corrosão.

ANEXO II



Ministério da Educação
Secretaria de Educação Profissional e Tecnológica
Instituto Federal do Rio de Janeiro - IFRJ
Pró-reitoria de Ensino Técnico

Ementário do Curso Técnico em Petróleo e Gás Integrado

Disciplinas do Ensino Técnico

Disciplina: Análise Instrumental.
EMENTA: 6º Período Unidade I – Métodos espectroscópicos Unidade II – Métodos eletroquímicos 7º Período Unidade III – Métodos cromatográficos Unidade IV – Análise de Petróleo
Disciplina: Automação e Controle.
EMENTA: 7º Período Unidade I – Histórico sobre Instrumentação Unidade II – Conceitos Básicos de Automação Unidade III – Sensores Unidade IV – Noções de Circuitos Lógicos Unidade V – Princípio de Controle Sequencial e Circuitos Básicos Unidade VI – Diagrama de Comandos Unidade VII – CLP – controladores Lógicos Programáveis

Unidade VIII – CNC Comando Numérico
Computadorizado Unidade
IX - Noções de Robótica

Disciplina: Corrosão.

EMENTA:

6º Período

Unidade I – Formas de corrosão

Unidade II – Métodos para o combate à corrosão

Unidade III – Revestimentos

Unidade IV – Mecanismos básicos de corrosão

Disciplina: Desenho Técnico.

EMENTA:

3º Período

Unidade I – Geometria Descritiva

Unidade II – Desenho

Unidade III – Listagem de peças e legendas

Unidade IV – Fluxograma

Unidade V – Representações gráficas

Unidade VI – Introdução ao desenho assistido por computador

Disciplina: Eletrotécnica Básica.

EMENTA:

5º Período

Unidade I – Instalações Elétricas

Unidade II – Elementos usados em instalação elétrica

Unidade III – Instrumentação e medidas de grandezas elétrica

Unidade IV – Equipamentos.

Unidade V – Proteção de descarga atmosférica.

Disciplina: Empreendedorismo.

EMENTA:

6º Período

- Funcionamento e desenvolvimento do indivíduo empreendedor com enfoque nas áreas tecnológicas.
- Características do empreendedor □ O mito do empreendedor.
- Os Benefícios proporcionados pelo empreendedor à sociedade.
- As competências específicas do empreendedor e o seu desenvolvimento.
- Barreiras e armadilhas que ameaçam os negócios iniciados pelo empreendedor.
- Planejamento do Desenvolvimento e Desempenho Pessoal e Profissional na Organização. □ Mudanças de Desenvolvimento Organizacional □ Administração de Remuneração.
- Comunicação com os Empregados.
- Administração Participativa.

Disciplina: Estatística Básica.

EMENTA:

4º Período

Unidade I – Introdução à Estatística

Unidade II – Medidas de Tendência Central

Unidade III – Medidas de Dispersão

Unidade IV – Probabilidade

Unidade V – Distribuições

Unidade VI – Testes de hipótese

Unidade VII – Pequenas amostras

Unidade VIII – Ajustamento de curvas

Disciplina: Físico-Química.

EMENTA:**3º Período**

Unidade I – Soluções

Unidade II – Gases Perfeitos

Unidade III – Termodinâmica

Unidade IV – Cinética Química

Unidade V – Equilíbrio Químico

4º Período

Unidade VI – Soluções-tampão

Unidade VII – Hidrólise

Unidade VIII – Reações de Precipitação

Unidade IX – Reações de Oxi-Redução e Eletroquímica

Unidade X – Fenômenos de transporte e de Interface

Disciplina: Fundamentos da Metrologia.

5º Período

Unidade I – Historia da formação dos sistemas de pesos e medidas

Unidade II – Historia da metrologia no Brasil

Unidade III – Medições

Unidade IV - Erro e Incerteza de Medição

Unidade V – Calibração

Disciplina: Gestão Ambiental e da Qualidade.

EMENTA:**6º Período**

Unidade I – Gerenciamento da qualidade

Unidade II – Controle de qualidade da produção

Unidade III – Interpretações estatísticas

Unidade IV – Custos no controle de qualidade

Unidade V – Controle Estatístico de Processos

Unidade VI – Meio Ambiente, Poluição e Reciclagem

Unidade VII – Certificações

Unidade VII - Responsabilidade Social – OSHAS 18001

Disciplina: Geologia do Petróleo.

EMENTA:

5º Período

Unidade I – Introdução a geologia do petróleo

Unidade II - Rochas Magmáticas, Metamórficas e Sedimentares. Minerais Formadores das Rochas. Composição e Estrutura Geológica da Terra.

Unidade III - Teoria Tectônica Global. Intemperismo. Perfil e Fatores de Formação do Solo. Processos Sedimentares. Rochas Sedimentares. Acumulação de Sedimentos. Estruturas Geológicas Primárias e Secundárias.

Unidade IV - Geologia de Reservatórios

Unidade V - Rochas Geradoras e Rochas Reservatório.

Unidade VI – Caracterização de Bacias Sedimentares

Unidade VII – Tipos de Petróleo

Disciplina: Hidráulica e Pneumática.

EMENTA:

5º Período

Unidade I – Introdução à hidráulica e pneumática

Unidade II – Sistema de Unidades

Unidade III – Conceitos básicos de força e pressão

Unidade IV – Lei de Pascal

Unidade V – Teorema de Stevin

Unidade VI – Princípio de Pascal

Unidade VII – Estudo dos fluidos

Unidade VIII – Simbologia e Funções

Unidade IX – Produção e distribuição de ar comprimido

Disciplina: Introdução a Processos Industriais

EMENTA:

4º Período

Unidade I – Histórico sobre Instrumentação
Unidade II – Conceitos Básicos de Automação
Unidade III – Sensores
Unidade IV – Noções de Circuitos Lógicos
Unidade V – Princípio de Controle Sequencial e Circuitos Básicos
Unidade VI – Diagrama de Comandos
Unidade VII – CLP – controladores Lógicos Programáveis
Unidade VIII – CNC Comando Numérico Computadorizado
Unidade IX - Noções de Robótica

Disciplina: Logística do Petróleo e Gás.

EMENTA:

6º Período

Unidade I – Fundamentos da Logística.

Unidade II - Principais teorias para melhoria para memórias da produção.

Unidade III – Processos e produtos

Disciplina: Noções de Direito de Petróleo.

EMENTA:

6º Período

Unidade I – Direito do Petróleo.

Disciplina: Operações Unitárias.

EMENTA:

6º Período

Unidade I – Introdução

Unidade II – Conceitos Básicos dos Fluidos

Unidade III – Principais Operações Unitárias

Unidade IV – Escoamento em meios Porosos

Unidade V – Equipamentos de Processos

Unidade VI – Transferência de Calor

Disciplina: Operação de Dutos.

EMENTA:**6º Período**

Unidade I – Pressão

Unidade II – Escoamento de fluidos

Unidade III – Passagem de “Pigs”

Unidade IV – Transferências com Interface

Unidade V – Proteção aos Dutos

Disciplina: Planejamento e Controle da Produção.

EMENTA:**7º Período**

Unidade I – Conceituação de produção

Unidade II – Técnicas de gerenciamento e organização da produção

Unidade III – Capacidade e capacidade de máquinas

Unidade IV – Critérios de seleção de polímeros para fins industriais

Disciplina: Processamento de Gás.

EMENTA:**7º Período**

Unidade I – Gás Natural

Disciplina: Processamento de Petróleo.

EMENTA:**7º Período**

Unidade I – Petróleo

Unidade II – Petroquímica.

Unidade III – Noções de Balanço de Materiais.

Disciplina: Química Analítica Quantitativa.

EMENTA:

5º Período

Unidade I – Análise Quantitativa

Unidade II – Soluções

Unidade III – Métodos de análise

Disciplina: Química do Petróleo.

EMENTA:

5º Período

Unidade I – O Petróleo - Constituintes, composição Química. tipos de hidrocarbonetos e classificações.

Unidade II – Petróleo e seus derivados (GLP, GN, GNV, GNL, Gasolina, QAV, Diesel, Óleo Combustível, Óleo Lubrificante, Parafinas, Asfalto).

Unidade III - Controle de Qualidade do petróleo e seus derivados

Disciplina: Química Orgânica.

EMENTA:

3º Período

Unidade I – O Carbono

Unidade II – Funções

Unidade III – Isomeria

Unidade IV – Reações Orgânicas e seus mecanismos

Unidade V – Procedimentos práticos

4º Período

Unidade VI – Reações Orgânicas Reações de adição; eliminação; substituição; oxidação e redução; radicalares.

Unidade VII – Petroquímica

Unidade VIII – Procedimentos práticos

Disciplina: Relações Interpessoais no Trabalho.**EMENTA:**

5º Período

Unidade I – Relacionamento Interpessoal

Unidade II – Comunicação Eficaz

Unidade III – Trabalho em equipe

Unidade IV – Motivação para o trabalho

Unidade V – Negociação e resolução de conflitos

Unidade VI – Gerenciando a Carreira

Unidade VII – Comprometimento Organizacional

Unidade VIII – Noções de Liderança

Unidade IX – Gestão de Pessoas

Disciplina: Segurança, Meio Ambiente e Saúde.**EMENTA:**

3º Período

Unidade I - Acidentes de Trabalho

Unidade II - Equipes de Segurança na empresa

Unidade IV - Conhecimento dos níveis máximos de exposição legalmente aceitos

Unidade V - Conhecer como se quantifica os riscos identificados nos locais de trabalho

Unidade VI - Conhecer como controlar a exposição aos riscos existentes nos locais de trabalho para níveis seguros

Unidade VII - PPRA

Unidade VIII - PCMSO

Disciplina: Tecnologia de Poços.**EMENTA:**

7º Período

Unidade I – Grandezas físicas básicas

Unidade II – Fluidos de perfuração

Unidade III – Completação

Unidade IV – Completação workover

Unidade V – Principais componentes da coluna de produção
Unidade VI – Produção

Disciplina: Tecnologia de Reservatórios.

EMENTA:

7º Período

Unidade I – Conceituação de meio poroso, rocha e fluido

Unidade II – Perfilagem de poços

Unidade III – Testes de pressão em poços

Unidade IV – Mecanismos de produção

Unidade V – Métodos de recuperação

Unidade VI – Histórico de produção: RGO, RAO e BSW

Unidade VII – Noções de previsão de comportamento de reservatórios

Unidade VIII – Métodos de elevação artificial

Unidade IX – Estimativa de reservas

Unidade X – Noções sobre Simulação e Modelagem de Reservatórios

Disciplina: Tecnologia e Sociedade.

EMENTA:

6º Período

Unidade I – Relações entre Ciência, Tecnologia e Sociedade, em seus desdobramentos político-sociais, culturais, econômicos e humanos.

Unidade II – História da Indústria Petrolífera e suas implicações na Sociedade e Tecnologia.

Unidade III - Impacto das tecnologias contemporâneas na vida pessoal, nos processos de produção e na vida social.

Unidade IV - Processo histórico e político desencadeado pela exploração do petróleo e gás natural e conseqüências da utilização das tecnologias no sistema produtivo. Unidade V -

Consumo de Energia e Desenvolvimento

Disciplina: Transporte e Armazenamento.

EMENTA:

6º Período

Unidade I – Armazenamento

Unidade II – Medição e Amostragem

Unidade III – Operação e Manutenção de Tanques e Esferas

Unidade IV – Sistemas de Interligação

Unidade V – Mistura e Etilação de Naftas

Unidade VI – Providências em caso de Contaminação por derrame ou vazamento

Unidade VII – Içamento de Tambores e Carregamento de Caminhões

Unidade VIII – Teste de Gás

Unidade IX – Filtros e Desaeradores

ANEXO III

Procedimento Analítico

Cromatografia líquida em coluna de amostras de petróleo (SARA)

OBJETIVO

Estabelece procedimento adotado na realização de fracionamento de amostras de óleos ou extratos em frações de hidrocarbonetos saturados, hidrocarbonetos aromáticos e NSO (Nitrogenados, Oxigenados e Sulfurados), pelo método de cromatografia líquida utilizando Sílica gel (40-60 μ m).

MATERIAIS E REAGENTES

MATERIAIS

Coluna de borosilicato (290mm- ϕ 90mm)
Lã de vidro descontaminada
Bastão de alumínio
Papel de lã de vidro Whatman
Vial de 2ml
Vial de 12ml
Vial de 30ml
Insert
Balança analítica
Sistema de pressão com ar comprimido e gás nitrogênio
Evaporador de nitrogênio
Pipeta Pasteur
Bulbo
Suporte para colunas

REAGENTES

Sílica Flash ativada à 250°C por 24 horas
n-Hexano 95 %
Diclorometano 99%
Álcool Etílico Absoluto 99,5%

PROCEDIMENTO

PREPARO DA COLUNA

1. Colocar uma pequena quantidade de lã de vidro na base inferior da coluna de Borossilicato, utilizando um bastão de alumínio;
2. Marcar com caneta retroprojeter 23cm a partir da base inferior da coluna;
3. Preencher a coluna com sílica Flash ativada até aproximadamente 2cm acima da marcação feita;
4. Compactar a sílica com auxílio de um vibrador, até que a mesma atinja a marcação;
5. Posicionar a coluna no suporte.

PREPARO DOS VIALS

1. Tarar e identificar o vial de 12ml para SAT marcando o mesmo em 11ml;
2. Tarar e identificar o vial para ARO, marcando o mesmo em 20ml;
3. Tarar e identificar o vial para NSO, marcando o mesmo em 20ml;

FRACIONAMENTO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

1. Pesar aproximadamente 20mg do óleo ou extrato;
2. Posicionar o vial SAT sob a coluna;
3. Transferir quantitativamente o óleo pesado, sobre a superfície da sílica no interior da coluna, utilizando hexano;

Nota 1: A transferência deve ser realizada com o mínimo de n-hexano possível.

4. Inserir sobre a superfície da sílica, um pedaço de papel de lã de vidro para minimizar perturbações na coluna.
5. Eluir com n-hexano, utilizando pressão de ar comprimido, até que o solvente atinja 11 ml no vial SAT;
6. Rinsar a base inferior da coluna com n-Hexano, recolhendo o solvente no vial SAT;
7. Trocar o vial SAT pelo vial ARO, e eluir com diclorometano utilizando pressão de ar comprimido, até atingir 20ml no vial ARO;
8. Rinsar a base inferior da coluna com diclorometano, recolhendo o solvente no vial ARO;
9. Trocar o vial ARO, pelo Vial NSO e eluir com Etanol, utilizando pressão de ar comprimido, até o solvente atingir 20ml no vial NSO;

10. Rinsar a base inferior da coluna com etanol, recolhendo o solvente no vial NSO;
11. Concentrar as frações obtidas, utilizando evaporador de Nitrogênio;
12. Quantificar as frações por diferença, conforme cálculos demonstrados abaixo.

Quantificação das massas:

$$\text{Massa SAT} = (\text{Frasco} + \text{fração de SAT}) - \text{Tara do frasco SAT}$$

$$\text{Massa ARO} = (\text{Frasco} + \text{fração de ARO}) - \text{Tara do frasco ARO}$$

$$\text{Massa NSO} = (\text{Frasco} + \text{fração de NSO}) - \text{Tara do frasco NSO}$$

Quantificação das porcentagens:

$$\% \text{ SAT} = \text{Massa de SAT} \times 100 / \text{Massa de óleo efetivo na coluna}$$

$$\% \text{ ARO} = \text{Massa de ARO} \times 100 / \text{Massa de óleo efetivo na coluna}$$

$$\% \text{ NSO} = \text{Massa de NOS} \times 100 / \text{Massa de óleo efetivo na coluna}$$

ANEXO IV

Procedimento Analítico

Análise de hidrocarbonetos lineares por cromatografia gasosa em amostra de petróleo (GC-Whole oil)

OBJETIVO

Identificação de hidrocarbonetos lineares de cadeia aberta (n-parafinas) na faixa de C₈ a C₄₀, pristano e fitano presentes nas amostras de petróleo.

MATERIAIS

Equipamentos

Cromatógrafo gasoso, acoplado a detector de ionização por chama (CG-DIC)

Reagentes

Diclorometano

PROCEDIMENTO

Diluir a amostra de óleo em diclorometano na proporção de 1:300.

Injetar a amostra em CG-DIC, utilizando os parâmetros conforme descrito abaixo.

COLUNA

DB-01: 30 m x 0.25mm x 0.25 µm

Modo: fluxo constante

Fluxo: 1.7 mL/min.

FORNO

Tempo de equilíbrio: 3 min.

Programação do forno: 50 °C durante 0 min.

Aquecimento de 8 °C/min até 320 °C durante 12 min.

Tempo de corrida: 45,75 min.

INJETOR

Modo: Splitless

Temperatura: 310 °C

Purga do septo: 3 mL/min.

Gas Saver: 20 mL/min após 2 min.

Fluxo de Purga Split Vent: 20 mL/min. at 0,5 min.

DETECTOR DIC

Temperatura: 320 °C

H₂ Fluxo: 30 mL/min.

Ar Fluxo: 400 mL/min.

Makeup Fluxo (N₂): 25 mL/min.

Const Col + Makeup: Off

Flame: On

Electrometer: On