



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

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES DE
ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE RESÍDUOS OLEOSOS DE PETRÓLEO POR
HG-AAS**

MARIANA DUTRA PEREIRA

Florianópolis
Novembro/2017

Mariana Dutra Pereira

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS PARA DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES DE
ARSÊNIO EM AMOSTRAS DE RESÍDUOS OLEOSOS DE PETRÓLEO POR
HG-AAS**

Relatório apresentado ao Departamento de Química
da Universidade Federal de Santa Catarina,
como requisito parcial da disciplina de
Estágio II (QMC 5512)

VERA LÚCIA AZZOLIN FRESCURA BASCUÑAN

JESSEE SEVERO AZEVEDO SILVA

Florianópolis
Novembro/2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente (FORA TEMER) gostaria de agradecer a Universidade Federal de Santa Catarina, pela estrutura, acolhimento e ajuda nestes anos de graduação, por abrir meus horizontes e proporcionar grande parte do meu conhecimento.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de iniciação científica.

À minha mãe, Tânia, por todo apoio na minha jornada, por todo amor e carinho, por me acalmar nos momentos de desespero, dizendo que tudo ia ficar bem, e pela luta que foi fazer tudo sozinha para que eu chegasse até onde cheguei.

À Maria, por me incentivar e me ajudar incansavelmente neste final de curso, por me aguentar nos momentos difíceis e me distrair quando precisei e, acima de tudo, por ser minha companheira.

Aos meus avós, Marlene e Antônio, pela compreensão de que eu precisava seguir meu caminho, pela ajuda, pelas malas cheias de comida toda vez que voltava das visitas, pelas velinhas acesas em dias de prova para iluminar minhas ideias e por todo amor recebido.

À minha coorientadora do TCC e orientadora do IC, Jessee, por estar sempre à disposição, por todo o ensinamento e paciência em explicar, mesmo as coisas mais básicas, por me incentivar e guiar neste caminho de aprendizado.

A todos os meus professores, pois sem eles nada disso seria possível, em especial a minha orientadora, Vera Lúcia Frescura, pelo suporte, pelo enorme incentivo e por sempre se preocupar, não só com a pesquisa, mas com meu bem-estar pessoal.

Ao LEMA, pelo espaço e estrutura e aos meus colegas de laboratório, por estarem sempre dispostos a ajudar, especialmente à Leticia, por sempre estar disponível a sanar minhas dúvidas, me emprestar material e passar dias inteiros me ajudando quando necessitava.

Aos meus amigos presentes nesta jornada, Aline, Bruna, Bruno, Cecília, Hwashil, Lennon, Matheus e Steffany, por todo companheirismo, pelas noites de estudo, pelas festas, por estarem ao meu lado nos momentos bons e ruins, por nunca deixarem eu me sentir só e por serem minha família nestes últimos anos.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	07
2. REVISÃO DA LITERATURA.....	08
2.1 Resíduos Oleosos de Petróleo.....	08
2.2 Arsênio.....	08
2.3 Especificação de Arsênio.....	10
2.4 Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos.....	12
2.5 Preparo de amostras.....	15
3. OBJETIVOS.....	17
3.1 Objetivo Geral.....	17
3.2 Objetivos Específicos.....	17
4. MATERIAL E MÉTODOS.....	18
4.1 Instrumentação.....	18
4.2 Reagentes e Amostra.....	18
4.3 Otimizações.....	19
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	20
5.1 Otimizações.....	20
5.1.1 Parâmetros do HG-AAS.....	20
5.1.2 Otimização da concentração do agente redutor.....	21
5.1.3 Otimização da concentração do HCl.....	22
5.1.4 Otimização do meio ácido nas soluções padrões e amostras.....	23
5.1.5 Otimização da concentração de HCl nas amostras.....	25
5.1.6 Escolha de um agente pré-redutor.....	26
5.1.7 Estudo sobre o tempo de reação do KI.....	28
5.2 Avaliação da exatidão do método.....	29
5.3 Estudos com a borra de petróleo.....	30
5.3.1 Meios de extração.....	30
5.3.2 Avaliação da estabilidade de As no período de armazenamento.....	32

5.3.3 Aplicação do método à amostras reais de resíduos oleosos de petróleo	33
5.4 Considerações finais.....	34
6. CONCLUSÕES.....	36
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	37
8. APÊNDICES.....	43

RESUMO

Este trabalho provém da necessidade de identificar as diferentes espécies de arsênio em resíduos oleosos produzidos pela indústria petrolífera, objetivando uma destinação mais adequada aos mesmos. No caso do arsênio, a técnica de geração de hidretos (HG) acoplada a um espectrômetro de absorção atômica (AAS) pode ser utilizada para especiação, já que a espécie do menor estado de oxidação do elemento pode ser transformada em hidreto volátil, através da reação com borohidreto de sódio. Para se determinar a concentração total de arsênio (V) é necessário promover a conversão para o arsênio (III) utilizando iodeto de potássio. A especiação foi realizada através de procedimentos de extração e subsequente pré-redução para a geração do hidreto. Foram otimizados os parâmetros do instrumento, assim como as condições de trabalho necessárias para a determinação de arsênio inorgânico. Testes com material de referência certificado apresentaram valores concordantes assegurando a exatidão do método. Limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente. Precisão avaliada como desvio padrão relativo (RSD) de 9,0 % é considerado aceitável para a técnica de HG-AAS. Coeficiente de correlação de 0,999 obtido foi comparável à valores da literatura. Valores de concentração de fracionamento e especiação de arsênio inorgânico preliminares foram obtidos, estes necessitam da confirmação pela técnica de HPLC-ICP-MS.

Palavras-chave: Espectrometria de absorção atômica; arsênio; especiação; borra de petróleo.

1. INTRODUÇÃO

Com a crescente demanda no uso de combustíveis fósseis e o grande aumento na quantidade de resíduos gerados da produção e extração do petróleo surge a necessidade de encontrar um destino sustentável para eles. Algumas estratégias objetivando reaproveitar ou tratar estes resíduos tem sido aplicadas, tais como adicioná-los em blocos cerâmicos, no asfalto ou ainda bioremediação em landfarming. No entanto, antes que estes resíduos possam ser utilizados e adequadamente destinados é de grande importância identificar os elementos e as respectivas espécies presentes nestes produtos, de modo a causar o menor impacto possível ao meio ambiente e conseqüentemente ao ser humano, já que a ocorrência de diferentes espécies químicas de um mesmo elemento em uma matriz é predominantemente responsável pela mobilidade, disponibilidade biológica e toxicidade, sendo até mesmo mais importante que concentração dos elementos.

A especiação química consiste na determinação de diferentes espécies de um elemento presentes em uma amostra, ela é extremamente importante para entendermos o impacto das diferentes espécies de elementos, assim como sua toxicidade e essencialidade acerca de questões como saúde e ambiente.

Considerando que algumas espécies de arsênio são extremamente tóxicas, enquanto outras apenas causam impacto à saúde humana quando em concentrações maiores e o fato de o refino de petróleo gerar uma grande quantidade de resíduos anualmente, a necessidade da análise dos resíduos deste processo é fundamental.

Uma das ferramentas a serem utilizadas neste tipo de estudo é o acoplamento de técnicas de separação com sistemas de detecção elemento-seletivos. As vantagens dos métodos combinados são a grande versatilidade e uma extensa aplicabilidade. As desvantagens incluem a complexidade da análise, assim como a possibilidade de um deslocamento do equilíbrio químico que promova alguma mudança nas informações originais da espécie. Portanto é necessário um método onde haja o mínimo de alterações nas espécies e no equilíbrio químico.

Este estudo teve como alvo o desenvolvimento de um método eficaz de especiação de arsênio em resíduos de borra de petróleo por espectrometria de absorção atômica (AAS) acoplada a um gerador de hidretos (HG).

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Resíduos Oleosos de Petróleo

Borras oleosas de petróleo estão entre os resíduos mais importantes gerados pela indústria petroquímica, devido à sua periculosidade e quantidade.¹ Esses resíduos são gerados durante várias etapas dos processos de extração e refino do petróleo, na separação óleo/água e deposição no fundo dos tanques.² Elas são compostas por hidrocarbonetos de petróleo, água, metais tóxicos e partículas sólidas. Devido à crescente exploração de petróleo global, a geração deste tipo de resíduos tem aumentado, causando uma preocupação sobre seu destino e tratamento. Muita atenção tem sido dada ao tratamento dos hidrocarbonetos presentes, porém, poucos estudos foram feitos sobre o conteúdo dos metais tóxicos contidos nestes resíduos.¹ Muitos tratamentos e aplicações foram propostos de maneira a dar um destino sustentável aos resíduos, mas para chegar a este objetivo, antes é necessário fazer-se a caracterização completa dos elementos, principalmente dos metais.³ A maioria deles tem efeito cumulativo e são especialmente perigosos. Com a existência de altas concentrações de substâncias tóxicas, como a presença de hidrocarbonetos de petróleo e metais, o descarte sem tratamento de tais resíduos pode causar vários efeitos tóxicos e danos ao ambiente onde foram descartados. Após entrarem em contato com o solo, podem alterar as propriedades físico-químicas, levando a uma mudança morfológica do solo.¹ A caracterização da água emulsificada e dos sais presentes também é muito importante e útil na otimização dos tratamentos dos resíduos.⁴

2.2 Arsênio

O arsênio é classificado como um metaloide, pois apresenta características tanto de metal quanto de não metal. Ele pode ser encontrado naturalmente em amostras ambientais e ocorre principalmente nas formas de arsenito (As III), arsenato (As V), ácidos arsenosos (H_3AsO_3 , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-}) e ácidos arsênicos (H_3AsO_4 , H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-})⁵, sendo a razão entre as espécies dependente das condições locais, assim como do pH e da sua forma redox. As formas metiladas estão presentes nos ambientes devido a atividade antropológica e biológica e, entre estas formas, existe o ácido monometilarsênio ($\text{CH}_3\text{AsO}(\text{OH})_2$) que produz o monometilarsênio (CH_3AsH_2) e

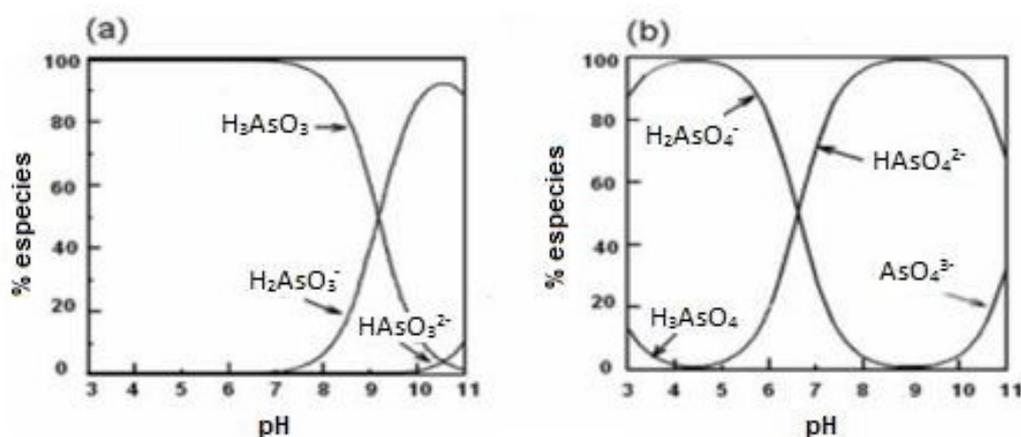
o ácido dimetilarsínico ((CH₃)₂AsO(OH)) que por sua vez produz o dimetilarsino ((CH₃)₂AsH).⁶

O arsênio é um elemento potencialmente tóxico para humanos, animais e plantas.⁷ Suas formas inorgânicas apresentam uma toxicidade cem vezes maior que as suas formas metiladas.⁸ A medida da toxicidade dos compostos de arsênio muda com sua forma química na ordem a seguir: arsina (3-) > derivados orgânicos da arsina > arsênio inorgânico (3-) > arsênio orgânico (3+) > arsênio inorgânico (5+) > compostos orgânicos pentavalentes > e, por último, o arsênio elementar.⁹ A toxicidade está diretamente ligada ao estado de oxidação, onde a forma mais tóxica é o As (III). Suas formas inorgânicas, mais tóxicas, são potencialmente acumuladas nos organismos.¹⁰

Quando ingerido, as formas solúveis do arsênio são absorvidas a partir do trato gastrointestinal para o sangue e progressivamente distribuídos para os órgãos e tecidos depois de passar pelo fígado.⁷ O depósito de arsênio nos órgãos ocorre de maneira decrescente na seguinte ordem: fígado, rins, músculos, coração, baço, pâncreas, pulmões, cérebro, pele e sangue. A inalação e ingestão pode causar manifestações cutâneas crônicas, doenças do aparelho respiratório, diabetes, distúrbios vasculares, neurológicos e câncer.¹¹

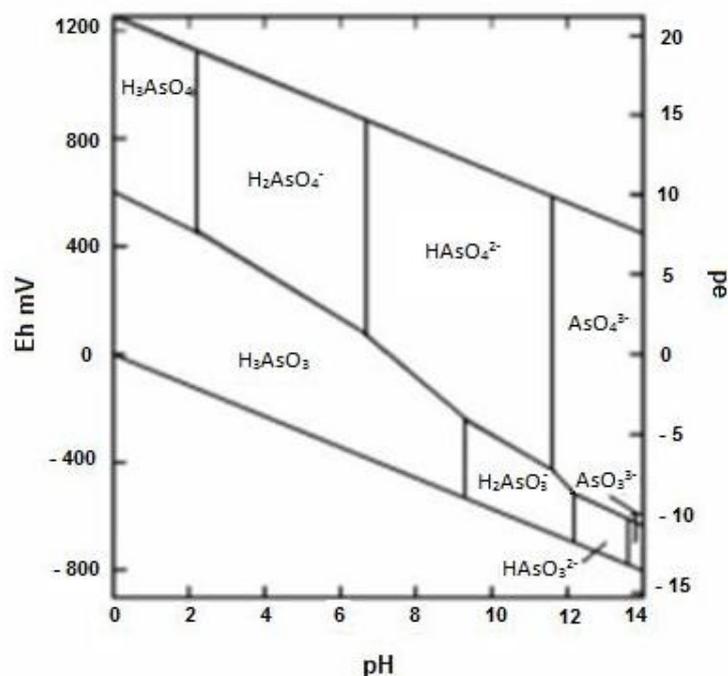
O potencial de toxicidade e a disponibilidade das espécies dependem da variação do pH. A Figura 1 representa a distribuição das espécies inorgânicas em função de seus respectivos pHs e a Figura 2 mostra a especiação de arsênio em condições de variação do pH e potencial redox Eh.¹²

Figura 1: (a) Distribuição das espécies de As (III) e (b) de As (V) em função do pH, força iônica de aproximadamente 0,01 mol.L⁻¹.¹²



Fonte: Smedley *et al.*

Figura 2: Diagrama Eh em função do pH das espécies aquosas de As no sistema $\text{AsO}_4^{2-}\text{-H}_2\text{O}$ a 25°C , a uma pressão total de 1 bar. ¹²



Fonte: Smedley *et al.*

A Figura 2 evidencia que na faixa de pH entre 2,0 e 7,0, a espécie dominante é o H_2AsO_4^- , em pHs maiores que 7,0 temos a espécie HAsO_4^{2-} sendo dominante. Em condições de pHs extremos, tanto ácidos quanto alcalinos, temos a presença de H_3AsO_4 e AsO_4^{3-} . Já, sob condições redutoras (pH em torno de até 9,2), a espécie neutra H_3AsO_3 predomina. Em pHs maiores que 9,2 as espécies aniônicas H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} e AsO_3^{3-} se mostram predominantes.¹²

2.3 Especificação de Arsênio

Diversos métodos foram publicados descrevendo a determinação de espécies de As diversos tipos de amostras. Um método para determinar as espécies de arsênio em amostras de água usando um sistema de HPLC-ICP-MS foi proposto por Pansar-Kallio *et al.* Foi utilizada uma coluna aniônica empregando eluição por gradiente e isocrática, com o eluente KNO_3 em pH 9,8. Foi obtida uma boa separação das espécies de As (III) e As (V) com esta técnica, além de espécies metiladas, que por serem menos tóxicas não foram alvo do estudo. Para todas as espécies o limite de detecção foi de $0,4\text{--}0,5 \mu\text{g L}^{-1}$.¹³

Outro método para especiação de arsênio em amostras de alimentos foi proposto por Schuffenhauer *et al* utilizando decomposição por digestão assistida em microondas. Uma mistura de frutas e vegetais na presença de peróxido de hidrogênio, ácido nítrico 65% e H₂O foi submetida a um programa de dez etapas em um forno de microondas, com potências entre 0-650 W. Em seguida, uma alíquota do conteúdo digerido foi coletada e a ela adicionou-se uma mistura de KI/ácido clorídrico/ácido ascórbico. Esta solução foi então analisada por AAS em chama de acetileno. Arsênio orgânico foi medido de maneira similar após a redução do conteúdo digerido na presença de Na₂S₂O₈ e NaF. As extrações das espécies se mostraram pouco eficientes.¹⁴

Em outro trabalho, As (III), As (V), dimetil arsênio (DMA) e monometil arsênio (MMA) foram determinados em amostras ambientais por cromatografia líquida acoplada à espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos utilizando forno de quartzo (LC-HG-QFASS). As condições cromatográficas foram modificadas de maneira que todas as espécies formassem hidretos em uma única análise. A amostra foi injetada na coluna em pH 6,16, sendo a fase móvel uma mistura de TBAP (perclorato de tetrabutilamônio) 10 mmol L⁻¹ e TBAOH (hidróxido de tetrabutilamônio) 10 mmol L⁻¹. Tanto o pH, quanto a fase móvel e a concentração de tampão foram otimizadas. Na parte de derivatização, o tipo de ácido, a sua concentração e a concentração de borohidreto foram consideradas. Foram adicionados H₂SO₄ e NaBH₄ ao eluente, para então serem injetados no separador gás-líquido do gerador de hidretos. Limites de detecção de 0,10 - 0,13 µg de As foram obtidos.¹⁵

A especiação de As (III) e As (V) em amostras de água foi realizada em um outro estudo através de voltametria de redissolução catódica (CSV). Alíquotas da amostra foram misturadas com peróxido de hidrogênio e de ácido sulfúrico concentrado, em seguida, fez-se a digestão em um digestor de UV para remover matéria orgânica. Posteriormente, a amostra foi analisada por CSV com eletrodo de mercúrio, com eletrodo de referência Ag/AgCl. A pré-concentração foi feita em 550 mV e a redissolução em uma taxa de 25 mV s⁻¹ com uma amplitude de pulso de 50 mV. O eletrodo de suporte continha 0,4 mol L⁻¹ de H₂SO₄, 0,22 mol L⁻¹ de D-manitol, 10 mg L⁻¹ de Cu(II) e 70 mg L⁻¹ de Se (IV). O limite de detecção obtido foi de 0,52 µg L⁻¹. Para a determinação do As (III) não foi utilizado o manitol no eletrodo de suporte.¹⁶

Beauchemin *et al* testaram várias formas de acoplamento HPLC com ICP-MS para especiação de arsênio. Foram testados tanto a cromatografia de par iônico, quanto a de troca iônica para separar as espécies As (III), As (V), MMA, DMA e arsenobetaina (AB). Eles concluíram que a resolução de troca aniônica é inferior comparada a de par iônico, apesar de ela ser menos suscetível a interferências de matriz.¹⁷

A determinação de todas as espécies de arsênio foi conduzida por Amran *et al* através do método HPLC-ICP-MS, empregando duas soluções como fases móveis. A solução A continha $(\text{NH}_4)_2\text{PO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (pH 6,2) e a solução B $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ (em pH 8). Foram adicionados 2% de CH_3CN em ambas as soluções para aumentar a sensibilidade do método. Neste caso, contra íons de NH_4^+ foram preferidos a íons de Na^+ , pois estes prejudicam a ionização de íons do analito no ICP-MS. Os parâmetros do instrumento foram otimizados diariamente a fim de se obter o melhor sinal possível. Os limites de detecção obtidos foram de 0,01 ng para As(III), 0,03 ng para As(V) e 0,02 ng para as formas metiladas.¹⁵

2.4 Espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos

A espectrometria de absorção atômica (AAS) foi introduzida por Walsh em 1955, a técnica se baseia no fato de que um átomo pode absorver radiação eletromagnética em um comprimento de onda específico para cada elemento, saindo do estado fundamental para o excitado.¹⁹ Esta radiação absorvida é característica e bem definida para cada elemento, segundo a lei de Beer, ela é proporcional a concentração do elemento na amostra.¹⁰ Por estes motivos esta técnica é a mais empregada para determinar elementos individuais.

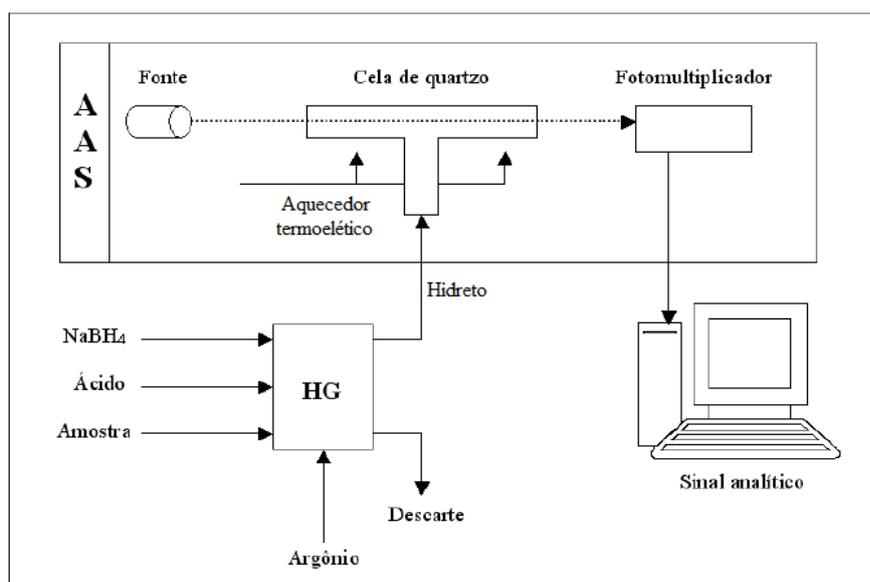
O espectrômetro de absorção atômica possui um atomizador, onde ocorre a atomização do analito e por onde a radiação específica deve passar, uma fonte de luz e um detector. A técnica pode ser acoplada a um gerador de hidretos (HG).²⁰ Graças ao desenvolvimento da absorção atômica na década de 60 a geração de hidretos começou a ser mais empregada.²¹

A geração de hidretos se baseia no princípio de que alguns elementos podem gerar hidretos voláteis (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn e Te, etc.) na presença de um ácido com um agente redutor forte.²² Hidretos são íons negativos de hidrogênio, existem várias classes conhecidas, sendo a mais conhecida os covalentes como os de:

arsênio, antimônio, bismuto, selênio, estanho, chumbo, germânio e telúrio, todos gasosos à temperatura ambiente.²³ Geralmente é empregado o NaBH_4 como agente redutor, por se mostrar eficiente, versátil e possuir uma cinética rápida de reação independentemente do método de detecção empregado, foi observado que os sinais de arsênio diminuem ao longo do tempo devido a degradação do agente redutor,²⁴ para isso ser evitado, é necessário que a solução de NaBH_4 seja preparada em meio alcalino, geralmente NaOH , para prevenir sua decomposição.²⁵ A concentração de NaOH não pode ser muito alta pois pode causar a supressão do sinal analítico.²⁶

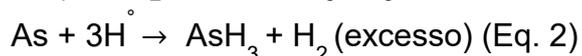
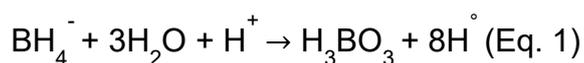
O acoplamento HG-AAS para determinar o arsênio foi relatado pela primeira vez na literatura por Holak (1969) e tem sido aprimorado nos últimos anos.²⁰ O arsênio, assim como alguns elementos que apresentam linhas de absorção na região do ultravioleta podem apresentar problemas de determinação devido ao baixo comprimento de onda.²¹ Ele geralmente é determinado na forma de As (III), portanto quando o elemento se encontra no estado de oxidação (V) é necessário uma pré-redução,²⁷ com um agente que possua potencial padrão de redução menor do que os pares As (V)/As (III) ($E^0+0,56$ V), o iodeto de potássio²⁸ ou uma combinação iodeto/ácido ascórbico,²⁹ L-cisteína³⁰ e tiuréia,³¹ podem ser usados. Para fazer a especiação de As utilizando esta técnica é necessário estabilizar o As (V) através do controle de pH de maneira a obter o sinal, para posteriormente fazer a pré-redução e então quantificar o arsênio total e identificar as espécies presentes.²⁵

Figura 3: Diagrama esquemático da técnica HG-AAS.



Fonte: Autoria própria

O sistema de geração de hidretos de arsênio pode ser classificado em 4 etapas: 1) Geração dos hidretos (equação 1 e 2), através de um agente redutor em meio ácido, promovendo a formação de AsH₃ (arsina); 2) separação (através de um separador gás-líquido); 3) transporte até o atomizador, através de um gás de arraste inerte (como nitrogênio ou argônio); 4) atomização (equação 3), que pode ocorrer em um tubo de quartzo aquecido por uma chama de ar/acetileno ou eletricamente, em temperaturas em torno de 800-1000 °C. Após o aquecimento, acontece a decomposição da arsina pela temperatura e pelas colisões com radicais hidrogênio (H[°]), isso gera átomos livres em fase gasosa no estado elementar, estes vão absorver a radiação eletromagnética que futuramente irá gerar o sinal analítico.^{6, 24, 26} Existem outros mecanismos mais aceitos hoje em dia para explicar a formação do hidreto, porém este pode ser considerado um modelo simplificado.



O acoplamento HG-AAS apresenta menos interferências que a técnica de espectrometria de absorção atômica convencional, já que acontece a separação das espécies de interesse na forma de hidretos. Apesar de apresentar menos interferências, ainda podem ocorrer algumas, principalmente na fase líquida, durante a formação ou transferência do hidreto da solução,³² interferentes podem afetar a eficiência da geração do hidreto devido à competição pelo agente redutor e também pode acontecer precipitação ou co-precipitação da espécie de interesse.³³ As interferências ocorrem de várias maneiras, pode haver reação de outros elementos contaminantes que gerem hidreto com o agente redutor, ainda pode ocorrer reações simultâneas entre o interferente e o redutor.³² Íons que podem ser facilmente reduzidos pelo NaBH₄ como: níquel, cobre, cobalto, ouro, prata, platina, ródio e rutênio interferem no sinal da maioria dos hidretos.³⁴ Altas concentrações de HCl podem reduzir as interferências da fase líquida por metais de transição e ainda pode auxiliar na pré-redução de As e Sb pelo KI.²⁴

Ainda podem ocorrer interferências na fase gasosa, estas são ocasionadas por espécies voláteis, que na sua maioria também são formadoras de hidretos, elas

podem interferir durante o transporte do hidreto, tomando o lugar do analito durante a passagem do mesmo até o atomizador, diminuindo a eficiência na atomização e atrasando a coleta do sinal analítico. Em menor escala, o mercúrio, também pode causar interferências na fase gasosa, competindo pelos radicais hidrogênio na célula de atomização.³³

Um tubo de quartzo pode eliminar alguns interferentes espectrais e não espectrais da fase gasosa devido a elevada eficiência de transporte, entretanto, limitações devido a presença da matriz e concomitantes podem ocorrer durante a reação de formação, liberação e atomização do hidreto.³⁵ Uma lâmpada de deutério como corretor de fundo pode corrigir algumas interferências espectrais.³³

2.5 Preparo de amostras

A etapa de preparo de amostra é a etapa mais importante em operações analíticas, em geral é a parte mais suscetível a erros e a que demanda mais tempo, principalmente quando se trata de análises de especiação. Vários métodos de preparo de amostra podem ser utilizados, sendo os mais comuns: extração alcalina, extração ácida, procedimentos abertos e fechados em chapa de aquecimento e extração assistida por microondas.³⁶ Durante os processos de extração alguns cuidados devem ser tomados a fim de se obter uma recuperação adequada e prevenir perdas do analito.³⁷

Apesar de a técnica de HG-AAS não requerer uma completa decomposição da matéria orgânica³⁸ geralmente é realizado um pré-tratamento em amostras biológicas e ambientais com digestão ácida antes da determinação de elementos traço,³⁹ já que é necessário que a matéria orgânica esteja suficientemente oxidada para liberar o analito da matriz para este posteriormente ser reduzido ao seu estado elementar pelo agente redutor.⁴⁰

Durante a última década o uso de microondas tem se estabelecido como bastante efetivo na digestão ácida de diferentes tipos de amostra para análises de elementos-traço,⁴² a técnica se mostra atrativa devido a sua eficiência, rapidez, uso de altas temperaturas e pressão, além de ser conduzido em frascos de teflon fechados que evitam perdas de analitos voláteis.³⁶ Uma combinação de ácidos fortes deve ser utilizada no processo para auxiliar a dissolução da amostra,³⁷ dentre os ácidos mais aplicados estão o HCl, o H₂SO₄ e o HNO₃, um agente oxidante como H₂O₂, KMnO₄,

$K_2Cr_2O_7$ ou $K_2S_2O_8$ deve ser utilizado para promover a oxidação da amostra.^{10, 42} Um programa de temperaturas e tempo personalizado deve ser utilizado para diferentes tipos de amostras dependendo de suas características.⁴³ Geralmente a digestão dura poucos minutos já que pequenos intervalos de tempo são suficientes para reter o analito de interesse, a etapa de resfriamento dos frascos é responsável pelo aumento do tempo total de digestão já que toma cerca de 1 hora, ela deve ser feita antes da abertura dos frascos para evitar a volatilização e perda do elemento a ser determinado, um resfriamento forçado não deve ser utilizado, pois pode diminuir a vida útil dos frascos.⁴⁴

A utilização das técnicas de preparo de amostra juntamente com a espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos se mostra promissora e aplicável para a determinação de diferentes espécies de arsênio em amostras com alta complexidade.

3. OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo é desenvolver um método para a determinação de espécies de arsênio em amostras de resíduos oleosos da indústria petrolífera por espectrometria de absorção atômica acoplada a um gerador de hidretos (HG-AAS).

3.2 Objetivos Específicos

- Otimizar procedimentos para preparo das amostras, digestão ácida e extração.
- Otimizar as condições instrumentais do gerador de hidretos (concentração das soluções de HCl e NaBH₄) e estratégias de calibração.
- Avaliar a exatidão do método através de materiais de referência certificados e aplica-lo à determinação de As em amostras de resíduos oleosos de petróleo.

4. MATERIAL E MÉTODOS

Neste trabalho foi utilizada a técnica de HG-AAS para a determinação de diferentes espécies de As em amostras de resíduos oleosos de petróleo. Procedimentos de tratamento de amostra para extração das espécies do analito foram desenvolvidos e para a validação do método materiais certificados de referência foram utilizados.

4.1 Instrumentação

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), modelo ContrAA 700 (Analytik Jena, Jena, Alemanha) acoplado a um gerador de hidretos modelo HS 60 (Analytik Jena), localizados no Laboratório de Espectrometria de Massa e Atômica (LEMA) do Departamento de Química. O gerador de hidretos possui um acessório para introdução de amostra em fluxo com o uso de uma bomba peristáltica que aspira continuamente a amostra, o agente redutor e o ácido.

As amostras de resíduos e outros reagentes foram pesados numa balança analítica modelo M254Ai (Bel Engineering) e, para a extração das espécies de As assistida por microondas, foi utilizado um forno de microondas modelo mls1200 mega (Milestone).

Além disso, foi utilizada uma bomba de vácuo modelo TE-058 (Tecnal), juntamente com um kit de filtração (Millipore), para a filtração das soluções que passaram por processo de extração. Procedimentos de extração foram também feitos usando um agitador rotativo para não voláteis modelo TE-743 (Tecnal).

4.2 Reagentes e Amostra

Para o preparo das soluções, água ultrapura foi obtida por um sistema de purificação Milli-Q (Millipore, Bedford, USA) a uma resistividade de 18,2 M Ω . Os reagentes HNO₃ (Sigma-Aldrich) e HCl (Sigma Aldrich) foram bidestilados abaixo de seu ponto de ebulição utilizando um destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Germany), peróxido de hidrogênio 30% (Vetec) de grau analítico também foi utilizado.

As amostras de resíduos oleosos de petróleo foram obtidas junto à Petrobras, elas foram submetidas a um processo de extração das espécies de As em um forno de microondas, de acordo com métodos oficiais e/ou desenvolvidos objetivando a completa digestão das amostras ou extração da total concentração de As. Procedimentos de tratamento de amostra para extração das espécies do analito também foram desenvolvidos.

Padrões de diferentes espécies de As foram utilizados no desenvolvimento do método e na construção de curvas de calibração objetivando a determinação e especificação.

4.3 Otimizações

Foram realizadas otimizações da quantidade de amostra, tipos e concentrações de ácidos, visando a determinação de espécies de As.

As condições para geração de hidreto também foram estudadas, a geração hidreto de As acontece através da redução do elemento com um agente redutor, neste caso obtida com o uso de uma solução de NaBH_4 preparada em meio de NaOH , a reação ainda requer que o analito seja preparado em meio de HCl . Estes parâmetros foram otimizados: concentração de NaBH_4 e concentração de HCl .

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Otimizações

Foram realizadas algumas otimizações de certos parâmetros referentes ao espectrômetro de absorção atômica e ao gerador de hidretos.

5.1.1 Parâmetros do HG-AAS

Os primeiros parâmetros otimizados foram as condições de trabalho do instrumento, para isso foram seguidas algumas recomendações do fabricante como a temperatura de aquecimento da célula e o comprimento de onda que fornece melhores limites de detecção. Soluções de concentração $6 \mu\text{g L}^{-1}$ de padrão de arsênio (trióxido de arsênio) contendo 3% (v/v) de HCl e 1% (v/v) de HNO_3 foram utilizadas para todas as otimizações, já que estas concentrações garantem uma boa intensidade de sinal. A altura da célula foi ajustada de maneira que a maior quantidade de radiação atravessasse o volume de átomos atomizados no seu interior. O instrumento foi operado no modo contínuo em todos os experimentos. A determinação dos melhores tempos dos parâmetros, carregamento, auto zero, reação e leitura foram ajustados por tentativa e erro, avaliando a intensidade e o perfil do sinal e os resultados encontram-se na tabela 1. Essas condições de trabalho foram utilizadas em todos os estudos posteriores.

Tabela 1. Parâmetros instrumentais utilizados na determinação de As em amostras de borra de petróleo por HG-AAS.

Parâmetros	Condições
Comprimento de onda	193,696 nm
Lâmpada	13 A
Altura da célula	8 mm
Temperatura	950 °C
Tempo de carregamento	14 s
Auto zero	20 s
Tempo de reação	10 s
Tempo de leitura	30 s
Número de replicatas	3
Gás de arraste (argônio)	400 kgf/m ²

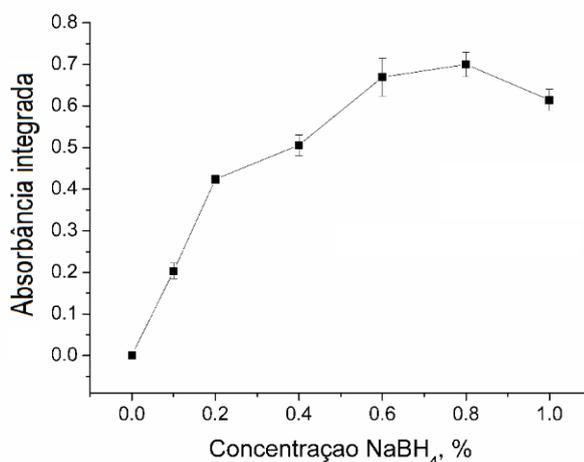
5.1.2 Otimização da concentração do agente redutor

Este estudo foi realizado com o intuito de avaliar a concentração de NaBH_4 que promoveria a formação de hidrogênio suficiente para favorecer a geração do hidreto de As presente na solução usada neste estudo. Foi utilizada uma solução padrão $6 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio (III), inorgânico, já que esta espécie gera facilmente o vapor do hidreto, sem necessidade de um agente pré-redutor.

Para esta otimização uma solução de HCl de concentração de 3% (v/v), recomendada nas condições padrões do instrumento, foi utilizada. Posteriormente a concentração da solução de HCl também foi otimizada. As três soluções, HCl, agente redutor e solução padrão ou amostra, são aspiradas por uma bomba peristáltica e conduzidas a um reator. A solução de HCl encontra a solução padrão de arsênio em um compartimento anterior ao reator, e a mistura é então arrastada até o reator e entra em contato com o agente redutor, onde ocorre a formação do vapor de hidreto de As, para posteriormente serem conduzidas a um separador gás-líquido, de onde o hidreto é arrastado para a célula de atomização.

Foram preparadas várias soluções de NaBH_4 com concentrações variando de 0 a 1% (v/v), todas contendo 0,15% (v/v) de NaOH para evitar a rápida degradação do agente redutor. Foram feitas três medidas da absorvância integrada para cada uma delas utilizando a solução padrão e a solução de HCl. A Figura 4 apresenta os resultados deste estudo.

Figura 4. Estudo do efeito da concentração de NaBH_4 na geração de hidreto de As por HG AAS.



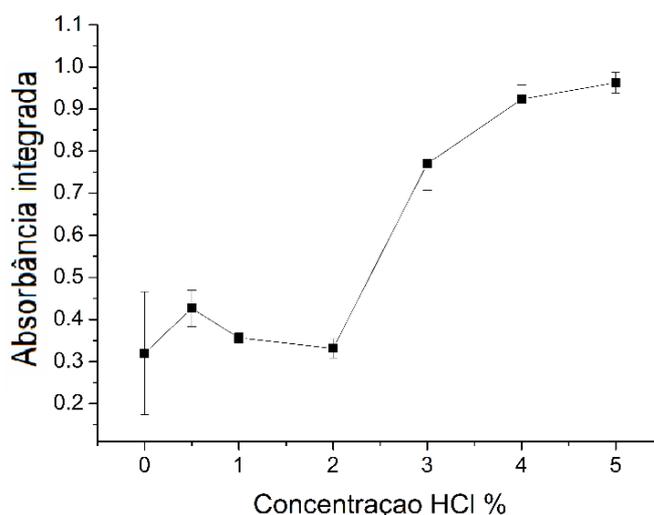
Fonte: Autoria própria

Analisando os resultados obtidos observa-se que a concentração do agente redutor que melhor promove a geração de hidretos do analito, As, é a de 0,8 %. É observado um aumento significativo na absorbância integrada à medida que se aumenta a concentração do agente redutor até 0,6 %, porém a maior intensidade foi obtida com uma concentração de 0,8 %. Acima deste valor ocorre uma queda na intensidade de sinal, que se deve possivelmente a um excesso na formação do gás hidrogênio que é arrastado para a célula de absorção causando um impedimento na interação entre o vapor do atômico e a radiação. Portanto a concentração escolhida para o seguimento dos experimentos foi a de 0,8 % na presença de 0,15 % de NaOH.

5.1.3 Otimização da concentração do HCl

Semelhante ao estudo da concentração do agente redutor, esta otimização foi realizada utilizando uma solução padrão de arsênio (III), inorgânico. Para o agente redutor, NaBH_4 , foi utilizada a concentração previamente definida como a mais adequada, 0,8 %. Para este estudo foram preparadas várias soluções com diferentes concentrações de ácido, variando de 0 a 5 % estas foram posteriormente utilizadas para a otimização. Os resultados das leituras realizadas em triplicat encontram-se na Figura 5.

Figura 5. Estudo do efeito da concentração de HCl na geração de hidreto de As (III) por HG AAS.



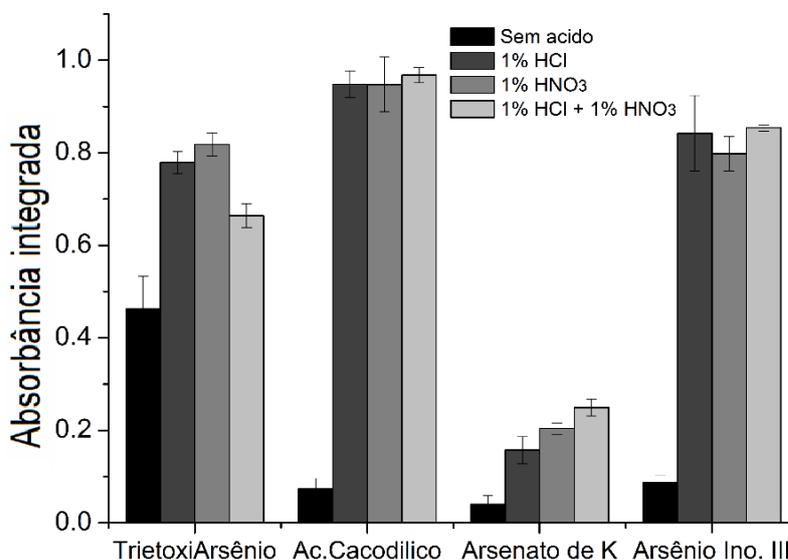
Fonte: Autoria própria

Pode-se ver através dos resultados obtidos que o aumento na concentração de HCl promove um crescimento na absorvância integrada, evidenciando que uma maior concentração ajuda a promover de maneira mais eficiente a geração dos hidretos. Embora o aumento nas intensidades ocorra a partir de 2% de concentração, não acontece uma mudança significativa após 4 % (v/v), portanto este valor foi estabelecido como ideal para determinação do analito. Uma possível explicação para o ponto de 0,5 % (v/v) não se enquadrar no perfil esperado é o fato de o arsênio absorver a radiação em um comprimento muito baixo, perto do limite mínimo da lâmpada, o que causa uma grande instabilidade do sinal. Esta instabilidade de sinal se mostrou um problema recorrente durante todos os estudos, dificultando em vários momentos as análises.

5.1.4 Otimização do meio ácido nas soluções padrões e amostras

A determinação de As por HG-AAS normalmente é realizada com a adição de HCl e HNO₃ às soluções padrão e amostras para melhor estabilizar o As nestas soluções. Como este estudo teve por objetivo avaliar a estabilidade de diferentes espécies de As, HCl e HNO₃ foram avaliados a fim de se estabelecer o meio ideal para a determinação das diferentes espécies do analito em amostras reais. Foram utilizadas quatro espécies do analito, duas orgânicas: trietoarsênio (As III) e ácido cacodílico (As V), e duas inorgânicas: arsenato de potássio (As V) e trióxido de arsênio (As III). Cada uma delas foi preparada em três meios ácidos diferentes, HCl 1,0 % (v/v), HNO₃ 1,0 % (v/v) e uma mistura do contendo HCl 1,0 % e HNO₃ 1,0 % (v/v), todas as soluções continham uma concentração de 6 µg L⁻¹ de arsênio. Foram realizadas três medidas de cada analito e os resultados encontram-se na Figura 6.

Figura 6. Efeito de HNO₃ e HCl na geração de hidreto de As para diferentes espécies do analito por HG AAS.



Fonte: Autoria própria

Os resultados mostram que mesmo sem adição de ácido ocorre a formação de hidreto para o trietoxiarsênio. Este composto parece reagir com o meio aquoso e deixar o As, que já se encontra no estado reduzido, livre para reação com o agente redutor e formar o hidreto. O complexo que não deveria gerar sinal, pois é orgânico, isso mostra uma instabilidade em meio aquoso, a princípio impossibilitando sua identificação por este método.

O ácido cacodílico, embora sendo As (V), orgânico, e não devesse gerar hidreto, apresentou intensidades similares independente do meio ácido. Somente a solução não contendo ácido é que apresentou baixas intensidades de sinal. Isto indica que o meio ácido é suficiente para converter o As(V) em As(III) e propiciar a geração do vapor, uma possível explicação para sua instabilidade na solução pode ter sido a falta de controle de pH, pois para inibir a redução da espécie deve ser utilizado um tampão de citrato/ácido cítrico para manter o pH da solução em 4,5.³¹ Estes resultados indicam uma dificuldade na separação desta da espécie, pois a técnica requer a adição de HCl à amostra modificando o pH no qual a espécie é estável e impossibilitando a estabilização do analito e sua consequente separação.

Para o As(III) inorgânico, confirmou-se que o uso de ácido é importante para estabiliza-lo no meio aquoso visto que quando não há adição de ácido a intensidade é significativamente menor.

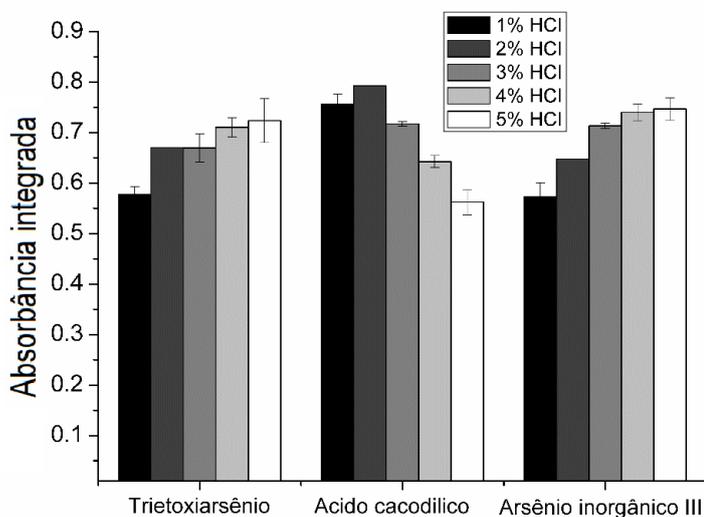
O arsenato de potássio, As(V), apresenta o comportamento mais esperado, necessitando de uma pré-redução para gerar o sinal. Observa-se um pequeno aumento na intensidade do sinal com o meio ácido, mas este não é tão significativo podendo ser atribuído a uma parcial degradação desta espécie durante o tempo de armazenamento e estabilização pela adição do meio ácido. Parte do analito foi reduzida à As (III), mas a maior parte do analito se manteve no estado de oxidação original.

Com base nestes estudos pode-se concluir que a técnica de geração de hidreto permite a especiação, em princípio, apenas para as espécies inorgânicas (As (III) e As (V)) quando procedimentos de tratamento de amostra, extração das espécies, for realizada em meio ácido. Estudos com outros meios extratores e estratégias para estabilização das diferentes espécies deverão ser realizados a fim de se obter uma efetiva separação das diferentes espécies.

5.1.5 Otimização da concentração de HCl nas amostras

A presença de HCl nas amostras auxilia na formação do hidreto, devido a uma maior disponibilidade de hidrogênios no meio, além de favorecer a pré-redução do As pelo KI,²⁴ portanto este estudo foi realizado para determinar a melhor concentração em diferentes espécies de arsênio. Para a otimização foram utilizadas soluções padrões de três espécies do analito, trietoxiarsênio, As (III), ácido cacodílico, As (V) e arsênio inorgânico (III), todas contendo $6 \mu\text{g L}^{-1}$ do analito. Foram preparadas cinco soluções de cada padrão, em cada uma delas foi adicionado um volume diferente de ácido clorídrico, variando de 1 % a 5 % (v/v). A seguir pode-se observar os resultados obtidos na Figura 7.

Figura 7. Efeito da concentração de HCl em solução com diferentes espécies de As para a formação de hidretos.



Fonte: Autoria própria

Para o arsênio no estado de oxidação (III) um aumento na concentração de HCl favoreceu a formação do hidreto, já que é observado um crescimento na intensidade do sinal conforme o aumento da concentração de ácido. Isso acontece, pois o arsênio no estado de oxidação (III) gera facilmente o hidreto e o HCl auxilia a geração do mesmo. Para o ácido cacodílico, arsênio (V), temos um perfil inverso, o analito necessita de uma pré-redução antes de gerar o hidreto, apesar das indicações de que a espécie se reduz facilmente em solução, altas concentrações de HCl parecem inibir a pré-redução do analito, estabilizando o estado de oxidação (V), e assim causando uma supressão no sinal. Como o objetivo do trabalho é o desenvolvimento de um método para determinar diversas espécies se optou por manter a concentração de 3 % (v/v), que apresenta um resultado intermediário, fornecendo um bom sinal para todas as espécies analisadas, apesar de não ser o sinal ótimo para nenhuma delas.

5.1.6 Escolha de um agente pré-redutor

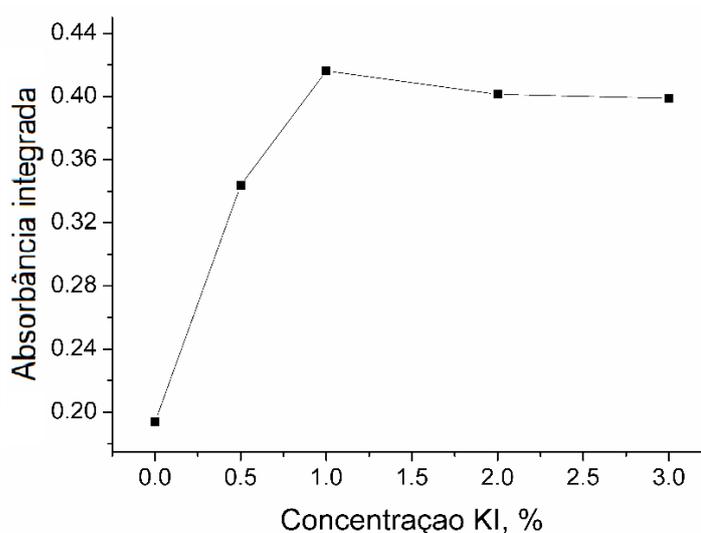
Um estudo para avaliar a eficiência de agentes pré-redutores foi conduzido para poder proceder a determinação da quantidade total de As em uma amostra, após a quantificação da espécie inorgânica, As (III), que gera o hidreto sem a necessidade de pré-redução. Dentre os agentes pré-redutores mais utilizados para o arsênio, estão a *L*-cisteína e o iodeto de potássio, esta etapa é crucial para a determinação total e

para a especiação, já que o arsênio (V) necessita ser reduzido previamente para gerar o hidreto volátil mais facilmente. O padrão escolhido para estes estudos foi o arsenato de potássio, As (V), pois ele é um composto inorgânico e se mostrou com um estado de oxidação bastante estável em solução, sem necessidade de controle de pH, nas otimizações prévias.

Testes iniciais foram feitos com a L-Cisteína para avaliar sua capacidade na conversão do arsênio, foram testadas diferentes concentrações do agente pré-redutor em soluções de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ de arsenato, as soluções foram analisadas em diferentes períodos de tempo para verificar sua eficiência. Infelizmente a L-Cisteína se mostrou ineficiente na conversão de As (V) para As (III), onde o sinal de absorbância se manteve constante durante todas as análises, independente da concentração ou do tempo utilizados.

Para dar continuidade aos estudos, foi utilizado KI com o objetivo de avaliar o efeito da concentração do mesmo na conversão, pré-redução, do arsenato de potássio em As (III), o teste foi realizado usando diferentes concentrações de KI, de 0 a 3,0 % (m/v). As primeiras análises foram feitas 30 min após a adição do KI e não houve aumento da absorbância integrada, no outro dia as leituras foram repetidas em duplicata e os resultados deste estudo encontram-se na Figura 8.

Figura 8. Estudo da concentração de KI na redução de As (V) para As (III) por HG AAS.



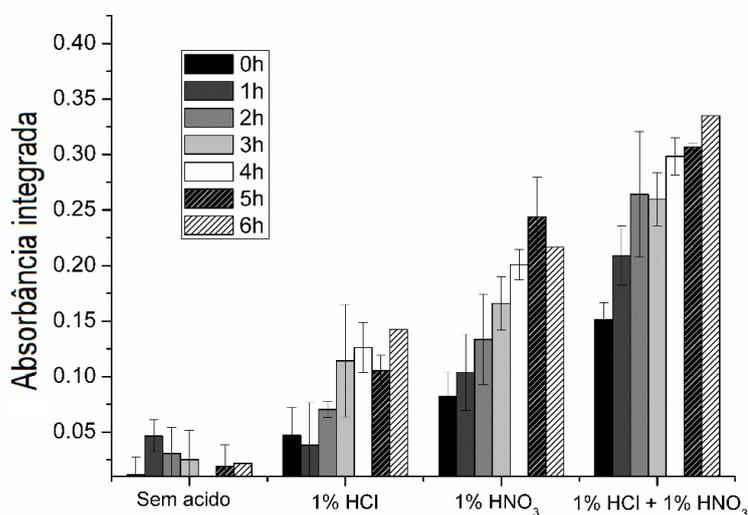
Fonte: Autoria própria

O KI se mostrou eficiente na conversão de As (V) em As (III), porém a reação não foi imediata, precisando de um tempo para que houvesse a redução, com este estudo surgiu a necessidade de uma otimização do tempo de reação. Observa-se um crescimento nas intensidades com o aumento da concentração de KI até a concentração de 1,0 % (m/v), a partir deste ponto o sinal tem uma pequena queda e permanece constante. Considerando que a concentração de 1,0 % (m/v) é efetiva para pré-reduzir o As (V), ela foi utilizada nos estudos posteriores para determinar tempo de contato entre o KI e a solução contendo o analito.

5.1.7 Estudo sobre o tempo de reação do KI

Este estudo foi realizado baseado no estudo anterior, proveniente da necessidade de otimizar um tempo de reação com o iodeto de potássio, teve também, como objetivo secundário, avaliar o comportamento do agente pré-redutor em diferentes meios ácidos. Soluções de arsenato de potássio com concentração de $6 \mu\text{g L}^{-1}$ foram utilizadas como amostra pelos mesmos motivos apresentados anteriormente. Cada uma delas foi preparada em três meios ácidos diferentes, HCl 1,0 % (v/v), HNO_3 1,0 % (v/v) e uma mistura do contendo HCl 1,0 % e HNO_3 1,0 % (v/v), em todas as soluções foi adicionado 1,0 % (m/v) de KI, elas foram analisadas por um período de 6 h, em intervalos de 1 h. Na Figura 9 são encontrados os resultados desse estudo.

Figura 9. Estudo sobre o tempo de reação e na estabilidade do KI em diferentes meios ácidos na pré-redução de As (V) para As (III) por HG-AAS.



Fonte: Autoria própria

É possível observar que o KI continua reagindo durante toda a faixa de tempo estudada, as absorvâncias integradas continuam aumentando, mostrando que a redução de As (V) para As (III) não é completa em curtos períodos de tempo. Com os resultados obtidos é evidenciado a necessidade de um estudo de tempo com amostras reais para entender o comportamento do agente pré-redutor diante de interferentes, já que a amostra de borra de petróleo é extremamente complexa, podendo conter alguma substancia que cause a degradação do KI antes do término da reação.

O KI não parece ser influenciado pelo meio ácido da solução, o perfil de todas as reações é igual, sendo o comportamento previsto, onde a melhor intensidade de sinal ocorre na mistura de ácidos, já que o ácido nítrico serve para estabilizar o analito em solução e o ácido clorídrico auxilia na formação do hidreto e na pré-redução.

5.2 Avaliação da exatidão do método

Para avaliar a exatidão do método desenvolvido foi realizada a determinação da concentração de As total em um material de referência certificado, amostra Pine Needles 1575 do National Bureau of Standards, com valor certificado de concentração de As total de $0,21 \pm 0,04 \mu\text{g g}^{-1}$. A digestão da amostra foi conduzida no microondas em um programa de temperaturas otimizado anteriormente. Foram pesados aproximadamente 0,2 g da amostra e colocados nos frascos, foram adicionados a elas 1 mL de H_2O_2 , 1 mL de HCl e 6 mL de HNO_3 , a mistura ficou reagindo por 1 hora antes de ir para o microondas e passar pelo programa de temperaturas, este método de digestão é o padrão e consolidado para este tipo de amostra. Depois o conteúdo da digestão foi diluído e preparado em 1 % (v/v) de HNO_3 , 3 % (v/v) de HCl. Para as análises, foi construída uma curva de calibração com diferentes concentrações do padrão inorgânico de arsênio (III), os pontos foram os seguintes, em $\mu\text{g L}^{-1}$ de arsênio: 0, 1, 2, 4, 6, 8 e 10. Todos os pontos continham 1 % (v/v) de HNO_3 para promover a estabilização do analito no meio aquoso e 3 % (v/v) de HCl para auxiliar na geração do hidreto. Os parâmetros de mérito para a curva encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4. Parâmetros de mérito obtidos para o método para determinação de As por HG AAS.

Inclinação (s L μg^{-1})	0,087
R	0,999
LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,3
LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,9
RSD (%)	9,0

Limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram calculados como três e dez vezes, respectivamente, o desvio padrão da intensidade de sinal de dez leituras da solução de branco dividido pela inclinação da curva de calibração. A precisão do método foi avaliada pelo desvio padrão relativo (RSD) de dez medidas do sinal obtido para a amostra e o valor encontrado é considerado aceitável para a técnica de geração de hidreto. O coeficiente de correlação, R, obtido foi satisfatório para a técnica e comparável a valores obtidos em outros trabalhos.^{45, 46}

A determinação de As total na amostra certificada após digestão em micro-ondas por HG-AAS resultou em uma concentração $0,22 \pm 0,02 \mu\text{g g}^{-1}$, concordante com o valor certificado de $0,21 \pm 0,04 \mu\text{g g}^{-1}$, indicando a boa exatidão do método estabelecido para determinação de arsênio (III) inorgânico. A determinação de outras espécies de As deve ser possível a partir da extração destes em meios apropriados a cada espécie, a posterior conversão em As inorgânico e análise através do método desenvolvido.

5.3 Estudos com a borra de petróleo

Após as otimizações e verificação da exatidão do método foram iniciados os estudos de extração utilizando amostras reais para posterior aplicação ao método desenvolvido, objetivando ao menos a determinação de espécies As (III) e As (V) inorgânicas.

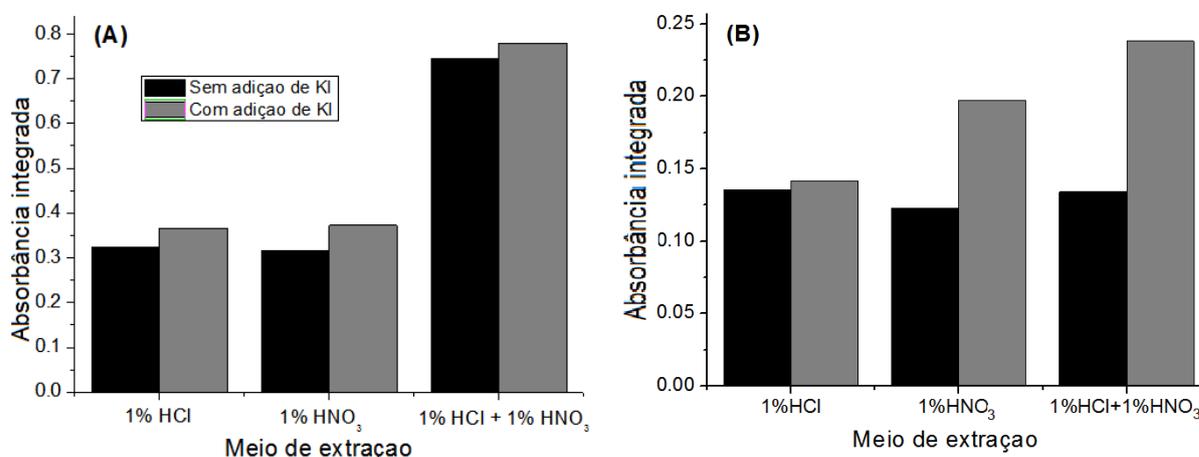
5.3.1 Meios de extração

Para testar alguns meios de extração foram escolhidas as amostras de identificação interna do laboratório LR.02-636/2016 e LR.02-560/2016, estas amostras foram recebidas para determinação de metais totais em 2016, elas são provenientes de uma estação de refino de petróleo cujos resíduos foram depositados

em tanques. Todas as amostras são provenientes da mesma refinaria, porém o histórico delas é um pouco diferente. A amostra LR.02-636/2016 é proveniente de um tanque de armazenamento sem nenhum tipo de tratamento e a amostra LR.02-560/2016 é oriunda de um outro tanque de armazenamento e passou por um processo de tratamento no qual todo o conteúdo do tanque foi homogeneizado, transferido para *bags* de drenagem e misturados a um polímero objetivando a imobilização dos componentes tóxicos do resíduo, incluído metais.⁴⁷ A amostra LR.02-636/2016 foi recolhida do fundo de um tanque e determinações foram realizadas na amostra digerida em forno de microondas, sendo encontrada uma concentração de $22,6 \pm 1,5$ mg kg⁻¹ de arsênio total. A amostra LR.02-560/2016 foi recolhida de um dos *bags*, e nela foi encontrada uma concentração de $30,4 \pm 1,3$ de arsênio total. As determinações foram feitas pela técnica de ICP-MS.

As extrações foram conduzidas em quatro meios diferentes, com o objetivo de determinar qual meio seria mais eficiente, sendo eles: água pura, 1 % (v/v) de ácido nítrico, 1 % (v/v) de ácido clorídrico e uma mistura de 1 % (v/v) de ácido nítrico com 1 % (v/v) de ácido clorídrico. Massas de aproximadamente 0,5 g de amostra foram pesadas e colocadas nos meios de extração, elas permaneceram sob agitação, em um agitador rotatório, por um período de 12 h. Após este tempo as amostras foram filtradas e analisadas, foram feitas duas análises de cada meio, uma com e a outra sem KI. Os resultados podem ser conferidos na Figura 10.

Figura 10. Estudo da eficiência de extração de As em diferentes ácidos para as amostras: A) LR.02-636/2016 resíduo oleoso de fundo do tanque e B) LR.02-560/2016, resíduo oleoso armazenado em *bag* com polímero, por HG-AAS.



Fonte: Autoria própria

A água como meio extrator foi descartada com os resultados obtidos, pois nenhuma quantidade de arsênio significativa foi extraída. Ambos os ácidos HCl e HNO₃ conseguem extrair o analito, para a amostra LR.02-636/2016 os dois ácidos geraram sinais bastante parecidos, enquanto a mistura dos dois forneceu o dobro do sinal, isso indica, em princípio, que a concentração foi um fator determinante e não o tipo de ácido utilizado. Não se pode afirmar se diferentes espécies de As são extraídas pelos diferentes meios ácidos. A comparação com a técnica de cromatografia líquida de alta resolução acoplada à espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (HPLC-ICP-MS) será futuramente utilizada para melhor entendimento dos processos de extração das espécies de As.

É possível observar que o comportamento da amostra LR.02-560/2016, que contém o polímero é bem diferente do observado para a amostra proveniente do tanque, independente do meio de extração ela apresentou intensidades constantes e bem menores, indícios de que de fato ocorre uma imobilização do analito pelo polímero. Parece haver uma maior imobilização de As (III) pelo polímero, já que é observado um maior aumento na intensidade de sinal na presença de KI nas amostras tratadas, indicando uma maior presença de As no estado de oxidação (V) proporcionalmente a amostra não tratada.

5.3.2 Avaliação da estabilidade de As no período de armazenamento

Considerando que as amostras foram recebidas pelo laboratório há mais de um ano um teste foi realizado para avaliar a estabilidade do analito na amostra, nas condições de armazenamento, à temperatura ambiente, ao longo deste período.

A amostra LR.02-636/2016 foi selecionada e digerida para a proceder a determinação total de As por HG-AAS, a fim de comparar com os valores obtidos previamente em 2016 pela técnica de ICP-MS, cuja concentração foi de $22,6 \pm 1,5 \text{ mg kg}^{-1}$ de arsênio total.

Para a digestão da amostra foi utilizado um método já consolidado para este tipo de resíduo, a digestão foi conduzida no microondas em um programa de temperaturas otimizado anteriormente. Foram pesados aproximadamente 0,3 g da amostra, nos frascos, foram adicionados a amostra 1 mL de H₂O₂, 1 mL de HCl e 5 mL de HNO₃, a mistura ficou reagindo por 1 h antes de ir para o microondas, para evitar reações fortes dentro do instrumento e danificá-lo, e subsequente foi submetida ao programa de

temperaturas. As replicatas foram diluídas e preparadas com 1 % (v/v) de HNO₃ e 3 % (v/v) de HCl, uma curva de calibração foi construída da mesma maneira que para a determinação da amostra certificada.

Na determinação de As total na amostra LR.02-636/2016 por HG-AAS obteve-se uma concentração de $19,07 \pm 1,7 \text{ mg kg}^{-1}$. Este valor foi considerado aceitável, quando comparado com o valor obtido por ICP-MS, considerando que este tipo de amostra possui uma heterogeneidade muito grande. Vale ainda ressaltar que o valor obtido pelo método desenvolvido por HG-AAS tem sua exatidão corroborada pelo resultado obtido na técnica de ICP-MS.

5.3.3 Aplicação do método a amostras reais de resíduos oleosos de petróleo

Após as otimizações das condições para formação de hidreto, pré-redução de As (V) e meios de extração o método foi aplicado a quatro amostras de resíduos oleosos provenientes de indústria petrolífera, com as seguintes identificações LR.02-634/2016 e LR.02-636/2016 de fundo de tanque e LR.02-552/2016 e LR.02-560/2016 dos *bags* contendo a substância polimérica, objetivando a determinação de espécies inorgânicas. As amostras, após os procedimentos de extração, foram diluídas no mesmo meio ácido utilizado em todos os procedimentos com a amostra, uma curva de calibração foi preparada e medidas das intensidades foram realizadas para se determinar as concentrações do analito.

Para a determinação de As (III) inorgânico foram utilizadas as soluções das amostras extraídas na ausência do KI, pois a princípio somente o arsênio inorgânico no estado de oxidação (III) deve gerar sinal imediato. O As (V) inorgânico presente nas amostras foi determinado com as soluções extraídas na presença de KI, elas foram analisadas e dos resultados obtidos foram subtraídos os valores referentes ao As (III) determinado anteriormente. Os valores de As orgânico foram calculados pela diferença entre o valor total, obtido por ICP-MS e o valor de As inorgânico obtido na presença de KI. Os resultados dessa tentativa de especificação e fracionamento encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3. Valores das concentrações de diferentes espécies de As, em mg kg⁻¹, obtidos para as amostras de resíduos oleosos por HG-AAS.

Amostra	As(III) ino. ^a	As(V) ino. ^b	As org. ^c	Concentração ICP-MS
LR.02-634/2016	2,27	0,64	8,09	11,0 ± 1,7
LR.02-636/2016	6,67	1,61	14,32	22,6 ± 1,5
LR.02-552/2016	1,22	0,14	19,84	21,2 ± 0,2
LR.02-560/2016	2,09	1,13	27,23	30,4 ± 1,3

^a Sem KI; ^b diferença entre As ino. com KI e As ino. Sem KI; ^c As total – Soma As inorg.

É possível notar que os valores de arsênio inorgânico são proporcionalmente bem menores para as amostras dos *bags* que contem o polímero quando comparados com os valores obtidos para as amostras do tanque que não receberam nenhum tratamento, um indício de que o analito está sendo imobilizado pelo polímero, como esperado. Não se pode afirmar que as espécies determinadas são de fato as espécies que foram efetivamente extraídas pois, não há certeza se as espécies se mantiveram estáveis durante todos os procedimentos de preparo de amostras e soluções. Análises em paralelo utilizando a técnica de HPLC-ICP-MS poderiam confirmar e lançar mais luz sobre o que de fato ocorre nos procedimentos de extração. O uso de outros meios extratores e outras condições, tanto das amostras como dos sólidos, que restam após os procedimentos de extração, serão bastante úteis para se uma melhor compreensão do conteúdo de As nestes resíduos oleosos.

O método desenvolvido para determinação de arsênio por HG-AAS pode ser considerado confiável e relativamente simples para determinação em resíduos oleosos de petróleo devido a vantagens, tais como, boa frequência analítica, transporte eficiente do vapor do hidreto pelo argônio, baixos limites de detecção, análises automatizadas, separação da matriz antes das medidas, além de tornar possível a especificação com o uso de agentes pré-redutores.

6. CONCLUSÕES

Os estudos realizados para o desenvolvimento de métodos para determinação de espécies de As em amostras de resíduos oleosos da indústria petrolífera por HG-AAS abriu possibilidades para uma linha de pesquisa ainda nova no laboratório de espectrometria atômica e de massa (LEMA). Muito ainda precisa ser feito para ampliar o pouco que se conseguiu até agora. Neste sentido, estudos adicionais de meios extratores, controle de pH, diferentes temperaturas, uso de microondas e ultrassom e diferentes agentes pré-redutores poderão ser aplicados. A técnica de HPLC-ICP-MS será uma ferramenta fundamental para a validação dos resultados obtidos e comprovação das espécies estudadas. Com a execução de novos experimentos ideias novas vão surgindo, portanto há muito trabalho pela frente até o desenvolvimento de métodos para várias espécies de arsênio ser concluído.

A determinação de diferentes espécies de As por HG-AAS foi proposta e, embora os objetivos não tenham sido plenamente atingidos, vários resultados promissores foram obtidos com este projeto. As condições de trabalho do instrumento e os meios de preparo de amostra foram otimizados, chegando a resultados satisfatórios. Os procedimentos experimentais adotados nesse trabalho evidenciam que para uma mesma concentração ácida, sem um agente pré-redutor, a capacidade de formação de arsina é prejudicada, portanto é imprescindível o uso de um agente pré-redutor para a determinação total de arsênio pela técnica.

Os resultados obtidos na determinação do As total em amostras de borra de petróleo e material de referência certificado por HG-AAS apresentaram boa concordância com os resultados obtidos por ICP-MS evidenciando a boa exatidão do método. Bons limites de detecção (LOD) e de quantificação (LOQ) foram obtidos, $0,3 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,9 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente, bem como boa precisão avaliada pelo desvio padrão relativo (RSD), 9,0 %, em conformidade com valores expressos na literatura. Para a especiação e fracionamento valores também foram obtidos, porém estes necessitam de confirmação, a técnica de HPLC-ICP-MS será utilizada com este objetivo. A técnica de HG-AAS para o arsênio se mostrou bastante instável e difícil de trabalhar em alguns momentos, isso se deve ao fato de o arsênio absorver numa região de comprimentos de onda muito baixos, perto do limite da lâmpada.

Em termos de crescimento pessoal e profissional este período de estudos foi fundamental, com este projeto consegui colocar em prática os aprendizados da sala

de aula, assim como me familiarizar com a rotina de um laboratório de pesquisa. Adquiri experiência com a técnica de espectrometria de absorção atômica com geração de hidretos (HG-AAS) e aprendi técnicas de preparo de amostra. Embora os estudos não tenham sido concluídos, resultados importantes foram obtidos, os quais mostram a importância do trabalho em desenvolvimento, ainda há um longo caminho pela frente referente a pesquisa e desenvolvimento do método.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 HU, Guangji; LI, Jianbing; ZENG, Guangming. Recent development in the treatment of oily sludge from petroleum industry: A review. **Journal of Hazardous Materials**, v. 261, p.470-490, 6 ago. 2013.
- 2 ANDRADE, Patricia Fernanda *et al.* Conductive carbon–clay nanocomposites from petroleum oily sludge. **Journal of Hazardous Materials**. [s. L.], p. 879-884. 3 mar. 2009.
- 3 CAMERA, Adriana S. *et al.* Total Mercury Determination in Petroleum Green Coke and Oily Sludge Samples by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. **Chem. Soc.** [s. L.], p. 2116-2124. maio 2015.
- 4 HUANG, Qunxing *et al.* Characterization of emulsified water in petroleum sludge. **Fuel.**, p. 214-219. 9 nov. 2013.
- 5 KUMARESAN, M.; RIYAZUDDIN, P. Overview of speciation chemistry of arsenic. **Current Science**, 80(7), p. 837-846, 2001.
- 6 CARRERO, P., MALAVÉ, A., BURGUERA, J.L., BURGUERA, M. & RONDÓN, C., "Determination of various arsenic species by flow injection hydride generation atomic spectrometry", **Anal. Chim. Acta**, 438: 195, 2001
- 7 MANDAL, B. K., OGRA, Y., ANZAI, K. & SUZUKI, K. T. "Speciation of arsenic in biological samples". **Toxicol. Appl. Pharmacol.**, 198: 307, 2004.
- 8 BARRA, C.M.; SANTELLI, R.E.; ABRÃO, J.J.; GUARDIA, M. Especificação de arsênio – uma revisão. **Química Nova**, 23(1), p. 58-70, 2000.
- 9 VIRARGHAVANT, T.; SUBRAMANIAN, K.S.; ARULDOSS, J.A. Arsenic in drinking water. **Science and Technology**, 40(2), p.69-76, 1999.
- 10 WELZ, B. & SPERLING, M., "Atomic Absorption Spectrometry", Weinheim, Germany, **Ed. Wiley-VCH**, 3rd ed., 1999.

- ¹¹ BENRAMDANE, L.; ACCOMINOTTI, M.; MALICIER, D.; VALLON, J.J. Arsenic speciation in human organs following fatal arsenic trioxide poisoning: a case report. **Clinical Chemistry**, 45(2), p. 310-306, 1999.
- ¹² SMEDLEY, P. L., KINNIBURGH, D. G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters. **Applied Geochemistry**, Oxford, 17(5), p.517-568, 2002.
- ¹³ PANTSAR-KALLIO, M. AND MANNINEN, P. K. G. Simultaneous determination of toxic arsenic and chromium species in water samples by ion chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry **J. Chromatogr.**, 1997, p. 1301.
- ¹⁴ SCHUFFENHAUER, C. Determination of Arsenic in food samples. **Lebensmittelchemie**, 1997, 51, 118
- ¹⁵ AMRAN, B. *et al.* Arsenic speciation in environmental matrices. **Quality Assurance For Environmental Analysis**. 285-304. 1995
- ¹⁶ HENZE, G., WAGNER, W. AND SANDER, S. Speciation of arsenic(V) and arsenic(III) by cathodic stripping voltammetry in fresh water samples. **Fres. J. Anal. Chem.**, 1997, 358, 741.
- ¹⁷ BEAUCHEMIN, D., SIU, K. W. M., MCLAREN, J. W. AND BERMAN, S. S. Determination of trace metals in an open ocean water reference material. **J. Anal. At. Spectrom.**, 1989, 4, 285
- ¹⁸ MARCINKOWSKA, Monika; KOMOROWICZ, Izabela; BARAKIEWICZ, Danuta. Study on multielemental speciation analysis of Cr(VI), As(III) and As(V) in water by advanced hyphenated technique HPLC/ICP-DRC-MS. **Talanta**. 233-240. 6 jun. 2015.
- ¹⁹ Walsh, A.; The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, **Spectrochim. Acta** part B, 1955, 108-117.

- ²⁰ Yan X.; Ni Z. 1994. Vapour generation atomic absorption spectrometry. **Anal. Chim. Acta**, 291: 89-105.
- ²¹ OZAKI, E. A. Determinação Simultânea de Arsênio, Bismuto, Antimônio, Selênio e Estanho em Aço e Ligas de Níquel por Espectrometria de Emissão com Plasma de Argônio Induzido Acoplado a Geração de Hidretos (ICP-HG). 1990. 75f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.
- ²² HOLAK, W.; Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry, **Anal. Chem.**, 1969, 41, 1712 – 1713.
- ²³ HURD, D. T. Chemistry of the Hydrides. New York: **John Willey and Sons Inc.**, 1952. p. 1-5.
- ²⁴ Dedina, J.; Tsalev, D.L., Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley, Chichester (1995).
- ²⁵ Lee, D. K.; B. S., Effect of hydrochloric acid concentrations on the hydride generation efficiencies in ICP-AE, **Bulletin of the Korean Chemical Society** 17 (1996) 964-966.
- ²⁶ Feng, Y. L.; Chen, H. Y.; Tian, L. C.; Narasaki, H., Off-Line Separation and determination of inorganic arsenic species in natural water by high resolution inductively coupled plasma mass spectrometry with hydride generation combined with reaction of arsenic (V) and L-cysteine, **Analytica Chimica Acta**, 375 (1998) 167-175.
- ²⁷ Bowman, J.; Fairman, B.; Catterick, T.; Development of a multi element hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry procedure for the simultaneous determination of arsenic, antimony and selenium in waters, **Journal Analytical Atomic Spectrometry** 12 (1997) 313-316.

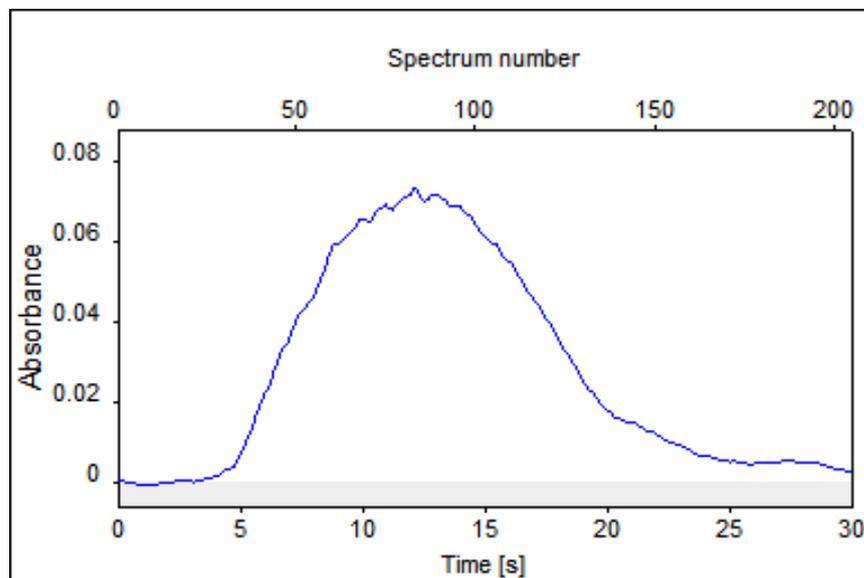
- ²⁸ Nygaard, D. D.; Lowry, J. H., Sample digestion procedures of simultaneous determination of arsenic, antimony, and selenium by inductively coupled argon plasma emission spectrometry with hydride generation, **Analytical Chemistry** 54 (1982) 803-807.
- ²⁹ Cava-Montesinos P, Cervera, M. L.; Pastor, A.; Guardia, M., Determination of As, Sb, Se, Te and Bi in Milk by slurry sampling hydride generation atomic fluorescence spectrometry, **Talanta** 62 (2004) 175-184.
- ³⁰ Feng, Y. L.; Chen, H. W.; Chen, H. Y.; Tian, L. C., Sequential determination of tin, arsenic, bismuth and antimony in marine sediment material by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using a small concentric hydride generator and L cysteine as prereductant, **Fresenius Journal Analytical Chemistry** 361 (1998) 155-157.
- ³¹ Uggerud, H.; Lund, W., Use of thiourea in the determination of arsenic, antimony, bismuth, selenium and tellurium by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, **Journal Analytical Atomic Spectrometry** 10 (1995) 405-408.
- ³² RASMUSSEN, Rie R. *et al.* Development and validation of an SPE HG-AAS method for determination of inorganic arsenic in samples of marine origin. **Analytical And Bioanalytical Chemistry**, [s.l.], v. 403, n. 10, p.2825-2834, 21 abr. 2012. Springer Nature.
- ³³ Welz B. & Melcher M. Mechanisms of Transition Metal Interferences in Hydride Generation Atomic-absorption Spectrometry. Part 3 – Releasing Effect of Iron (III) on Nickel Interference on Arsenic and Selenium. **Analyst** 1984, 109: 577-579.
- ³⁴ SMITH, A. E. Interferences in the Determination of Elements that Form Volatile Hydrides with Sodium Borohydride Using Atomic-Absorption Spectrophotometry and the Argon-Hydrogen Flame. **Analyst**, London, v. 100, p. 300-306, 1975.

- ³⁵ Stripeikis, J.; Tudino, M.; Troccoli, O.; Wuilloud, R.; Olsina, R.; Martinez, L.; On-line copper and iron removal and selenium (VI) pre-reduction for the determination of total selenium by flow-injection hydride generation-inductively coupled plasma optical emission spectrometry, **Spectrochim. Acta, part B**, 2001, 56, 93-100.
- ³⁶ SILVA, Jesse S. A. *et al.* Determination of Rare Earth Elements in Spent Catalyst Samples from Oil Refinery by Dynamic Reaction Cell Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Journal Of The Brazilian Chemical Society**, [s.l.], v. 25, n. 6, p.1062-1070, 2014. Sociedade Brasileira de Quimica (SBQ).
- ³⁷ M. Leermakers; W. Baeyens; P. Quevauviller; M. Horvat; Mercury in environmental samples: Speciation, artifacts and validation, **Trends in Anal. Chem.**, 2005, 24, 383.
- ³⁸ D. P. Torres; M. A. Vieira; A. S. Ribeiro; A. J. Curtius; Determination of inorganic and total mercury in biological samples treated with tetramethylammonium hydroxide by cold vapor atomic absorption spectrometry using different temperatures in the quartz cell, **J. Anal. At. Spectrom.** 2005, 20, 289-294.
- ³⁹ S. Río-Segade; C. Bendicho; Slurry sampling combined with ultrasonic pretreatment for total mercury determination in samples containing inorganic and methylmercury by flow injection-cold vapor-atomic absorption spectrometry, **J. Anal. At. Spectrom.** 1999, 14, 1907-1912.
- ⁴⁰ D. Tsalev; M. Sperling; B. Welz; On-line Microwave Sample Pre-treatment for Hydride Generation and Cold Vapour Atomic Absorption Spectrometry. Part 1 The Manifold, **Analyst**, 1992, 117, 1729-1733.
- ⁴¹ A. M. L. Filho; R. C. Campos; Redução seletiva aplicada à especiação de mercúrio em peixes: uma adaptação do método de Magos, **Quim. Nova**, 1999, 22, 477-482.

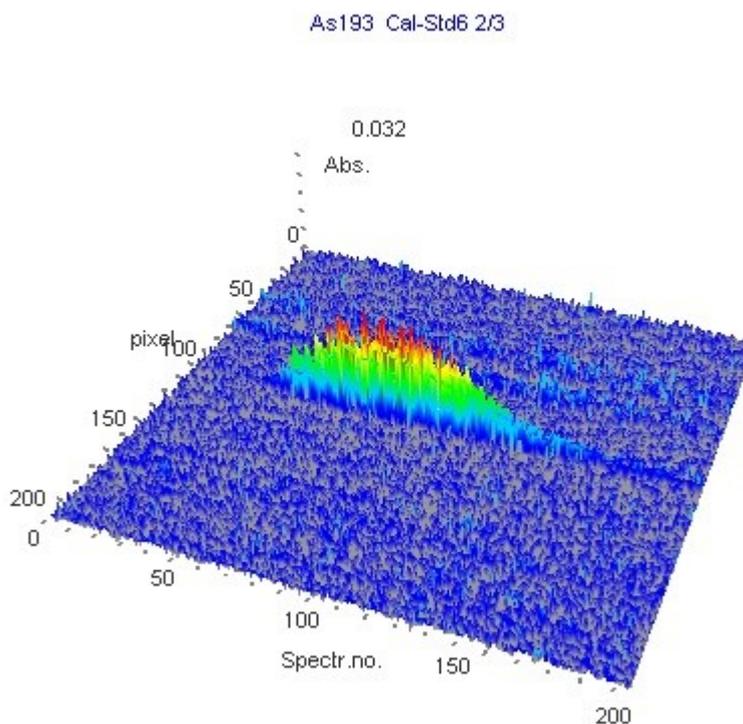
- ⁴² ARRUDA, Marco Aurélio Zezzi; SANTELLI, Ricardo Erthal. Mecanização no preparo de amostras por microondas: o estado da arte. **Química Nova**, [s. L.], v. 20, n. 6, p.638-643, maio 1997.
- ⁴³ Demura, R.; Tsukada, S.; Yamamoto, I.; *Bunseki Kagaku* 1985, 31, 405.
- ⁴⁴ Blust, R.; Van der Linden, A.; Declair, W.; **Atomic. Spectrometry** 1985, 6, 163.
- ⁴⁵ FRANK, Jutta *et al.* Direct determination of arsenic in acid digests of plant and peat samples using HG-AAS and ICP-SF-MS. **Analytica Chimica Acta**, [s.l.], v. 530, n. 2, p.307-316, fev. 2005. Elsevier BV.
- ⁴⁶ OLIVEIRA, Andrea *et al.* Fractionation of inorganic arsenic by adjusting hydrogen ion concentration. **Food Chemistry**, [s.l.], v. 213, p.76-82, dez. 2016. Elsevier BV.
- ⁴⁷ PAL, Arundhati. Microbial extracellular polymeric substances: central elements in heavy metal bioremediation. **Indian J. Microbiol.**, Kolkata, p.49-64, 8 jan. 2008.

8. APÊNDICES

APÊNDICE A – Sinal obtido para a solução aquosa de As (III), inorgânico, concentração de $8 \mu\text{g L}^{-1}$ por HG-AAS.



APÊNDICE B – Sinal 3D obtido para a solução aquosa de As (III), inorgânico, concentração de $8 \mu\text{g L}^{-1}$ por HG-AAS.



APÊNDICE C – Curva de calibração obtida para as determinações de espécies de arsênio inorgânico.

