



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

**TRATAMENTO DE BORRAS OLEOSAS COM POLÍMEROS
ANIÔNICOS – UMA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE
RETENÇÃO DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS**

GRACIANY MATIAS PEREIRA

Florianópolis
Julho/2019

Graciany Matias Pereira

**TRATAMENTO DE BORRAS OLEOSAS COM POLÍMEROS
ANIÔNICOS – UMA AVALIAÇÃO DA CAPACIDADE DE RETENÇÃO
DE ELEMENTOS POTENCIALMENTE TÓXICOS**

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

Orientador: Eduardo S. Chaves

Coorientadora: Héryca Alves Vieira do Amaral

Florianópolis
Julho/2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço a toda minha família, pois cada um deles contribuiu de alguma forma para que eu chegasse até aqui. Especialmente minha mãe, que não me deixou desistir, me apoiou em todos os momentos e sempre proporcionou todo o suporte necessário.

Ao meu namorado Luís Felipe, por todo apoio e carinho nestes últimos quatro anos. A caminhada é mais fácil quando há alguém para nos acompanhar, ainda bem que te encontrei.

A Universidade Federal de Santa Catarina, por oportunizar situações para minha aprendizagem dentro e fora de sala de aula. Agradeço também a todos os funcionários desta instituição por auxiliar minha permanência na universidade seja com limpeza, no restaurante universitário, administração ou demais setores.

Aos meus professores, que contribuíram enormemente em minha formação. Saliento aqui a professora Tatiane Maranhão, que com suas aulas de química ambiental ajudou com que me encontrasse dentro do curso; a professora Vera Frescura pela doçura das palavras que diversas vezes me ajudaram a confiar que tudo estava bem; e ao meu orientador Eduardo Chaves, que mesmo sem me conhecer aceitou me receber no grupo, esteve sempre disponível e acreditou que tudo seria um sucesso (mas sem pressão!).

Aos colegas do LEMA, por todo o apoio durante o último ano. Em especial minha coorientadora Héryca, pela paciência, ensinamentos, conversas e conselhos.

Aos demais amigos que fiz durante o curso e aqueles que sempre se mantiveram comigo mesmo que a distância.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	7
2 REVISÃO DA LITERATURA	8
2.1 Indústria de petróleo	8
2.2 Resíduos da indústria de petróleo.....	9
2.2.1 Borras oleosas	10
2.3 Tratamento de resíduos oleosos	11
2.4 Floculação.....	14
2.4.1 Floculação com polímeros	14
2.5 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado	16
3 OBJETIVOS.....	20
3.1 Objetivo geral	20
3.2 Objetivos específicos.....	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS	21
4.1 Amostras.....	21
4.2 Materiais e reagentes.....	21
4.3 Instrumentação.....	21
4.4 Procedimento Experimental	22
4.5 Aplicação do tratamento em borras oleosas	23
4.6 Avaliação da estabilidade.....	24
4.7 Determinação por ICP-MS	24
4.8 Segurança e destinação de resíduos	25
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	26
5.1 Otimização experimental	26
5.1.1 Seleção do polímero	26
5.1.1.1 Reconhecimento do polímero	28
5.1.1.2 Otimização da concentração da solução polimérica	31
5.1.1.3 Otimização do tempo de agitação	32
5.1.1.4 Otimização do pH	33
5.2 Aplicação Analítica	35

5.2.1 Aplicação em diferentes borras	36
5.2.2 Estabilidade	38
5.3 Confiabilidade dos resultados	40
6 CONCLUSÃO	41
7 REFERÊNCIAS.....	42

RESUMO

Borras oleosas são resíduos gerados em grande quantidade no setor petroquímico e ainda estuda-se sua melhor forma de tratamento e disposição final. O presente trabalho buscou contribuir com este setor avaliando a capacidade de retenção de elementos potencialmente tóxicos em borras oleosas por meio do tratamento com solução de polímero aniônico e utilizando a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado para monitoramento da concentração dos analitos. Para tanto, polímeros distintos foram avaliados, selecionando o polímero PH-6150A como mais efetivo para retenção dos analitos na fase orgânica. Sua estrutura foi investigada por meio de espectroscopia de infravermelho, análise elementar e termogravimetria, confirmando as informações comerciais de que o polímero trata-se de uma poliacrilamida com modificações estruturais. Parâmetros como concentração polimérica, tempo de agitação e pH do meio foram otimizados visando melhor efetividade de tratamento. Analisando os resultados, selecionou-se a concentração de 0,005% ($m\ v^{-1}$), agitação de cinco minutos e solução polimérica não tamponada como ideais para aplicação neste tipo de resíduo. Com o tratamento otimizado, pôde-se aplicá-lo a diferentes amostras de borra. A melhor efetividade foi obtida para a borra utilizada na otimização de parâmetros, obtendo uma retenção média de 80,3%. Este fato corrobora com a literatura que indica a dificuldade de propor uma única condição de tratamento que seja eficaz para borras com diferentes características. A estabilidade do tratamento também foi avaliada demonstrando que logo após o tratamento já há percentuais de retenção satisfatórios. Todavia, aguardar um dia após sua aplicação é ainda mais vantajoso, visto que, assim, todos os analitos amostrados apresentam retenção acima de 90,0%. A confiabilidade dos resultados foi assegurada por monitoramento da *Daily Performance* do equipamento e teste de recuperação para parte dos analitos analisados.

Palavras-chave: borra oleosa, floculação, tratamento de resíduo oleoso.

1 INTRODUÇÃO

O petróleo é uma matéria-prima amplamente utilizada para obtenção de insumos essenciais em setores industriais. Entre eles podemos destacar os de vestuário, móveis, eletrodomésticos, cosméticos, brinquedos e combustíveis. Este último é o setor mais conhecido, pois são os produtos derivados do petróleo de maior relevância podendo interferir nos demais setores. Devido à alta e crescente demanda, a exploração desta *commodity* só aumenta e, com ela, a geração de resíduos que exigem um tratamento nem sempre tão simples.

Entre os resíduos provenientes da indústria petroquímica que demandam um tratamento complexo encontramos as borras oleosas: emulsões de difícil desestabilização e com composições muito variáveis. Materiais orgânicos e água são facilmente encontrados e podem constituir grande parte das frações de borras, além da presença de alguns elementos potencialmente tóxicos que, mesmo em proporções menores, podem acarretar sérios riscos ao ambiente e à saúde humana se não corretamente manuseados e/ou tratados.

Dada a complexidade dos resíduos da indústria petroquímica, diversos procedimentos vêm sendo adotados para o tratamento desses resíduos. Dentre os tratamentos clássicos podemos destacar a pirólise, o tratamento biológico, a extração por solvente e vários outros que apresentam vantagens e desvantagens. A utilização de polímeros para a floculação de resíduos mostra-se como uma alternativa aos procedimentos tradicionais, que nem sempre demonstram a eficácia necessária ou viabilidade econômica para aplicação industrial.

Sendo assim, determinou-se a concentração de elementos potencialmente tóxicos em resíduos de borras oleosas após o tratamento com polímeros do tipo poliácridamidas aniônicas. Para sua melhor eficiência, parâmetros como concentração polimérica, tempo de agitação e pH do meio foram otimizados, certificando que elementos de alto potencial tóxico ficassem retidos na fração orgânica, sedimentados em flocos.

2 REVISÃO DA LITERATURA

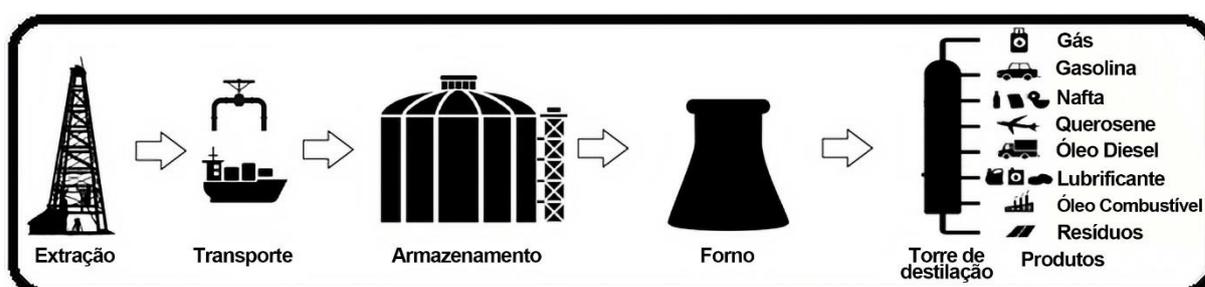
2.1 Indústria de petróleo

O termo petróleo origina-se do Latim *petra* e *oleum* e teria sua tradução literal como 'óleo de rocha'. Este nome vem de sua formação, que ocorre devido a decomposição de materiais orgânicos e acúmulo de minerais que foram depositados e compactados durante milhares de anos. Desta forma, hoje o petróleo é encontrado junto a rochas sedimentares porosas de onde é extraído.¹

O petróleo pode apresentar diferentes características, variando conforme o local de extração. Com relação às suas características físicas quando no estado líquido, comumente demonstra coloração escura, entre o preto e o castanho claro e odor característico. Ainda, propriedades como densidade e viscosidade também são dependentes da composição do petróleo.² Com relação a sua composição, tem-se majoritariamente uma mistura de hidrocarbonetos, mas pode possuir ainda compostos contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio e alguns elementos, entre eles níquel, vanádio, cobre e ferro.¹

Para extração do petróleo realiza-se a perfuração de um poço, onde, devido à pressão, o petróleo é conduzido para a superfície. Em casos onde não há pressão suficiente normalmente opta-se pela injeção de água que possibilita a reposição de energia primária no reservatório e faz com que o petróleo chegue ao ponto de coleta.³ Como dificilmente o óleo bruto é utilizado na indústria, este é transportado por meio de oleodutos ou navios até as refinarias onde será processado visando a obtenção de produtos com maior relevância e valor de mercado.² A Figura 1 ilustra de forma resumida essa cadeia.

Figura 1: Ilustração do processo de extração e fracionamento do petróleo.



Fonte: A autora.

Durante o refino há três etapas fundamentais, sendo elas separação, conversão e tratamento. Algumas outras podem ser incluídas ao processamento como um todo, mas devido às diferentes composições, interesses de mercado e exigências ambientais do governo onde está instalada a refinaria, os processos se alteram conforme a necessidade.²

O petróleo é uma das *commodities* de maior relevância para a economia mundial, destacando-se como um dos principais fatores que ditam o fluxo monetário internacional. Isto deve-se, em grande parte, a sociedade de consumo que demanda cada vez mais produtos tendo derivados do petróleo como principal matéria-prima. Uma alta demanda, leva a uma grande exploração de petróleo e, em consequência, maior geração de resíduos. Partindo-se de uma matéria-prima complexa, estes resíduos produzidos podem apresentar-se de diversas formas: lama, líquidos, sólidos, misturas com diversos componentes como areia, água e óleo.⁴

Ainda há de se considerar a toxicidade do resíduo, que exige atenção com seu manuseio, tratamento e disposição final. Esta toxicidade pode ser atribuída à presença de hidrocarbonetos como alcanos (40-52%), aromáticos (28-31%), asfaltenos (8-10%) e resinas (7-22,4%).⁵ Ainda, a presença de compostos como benzeno, fenol e hidrocarbonetos aromáticos policíclicos podem acrescentar potencial mutagênico e carcinogênico.⁶ Alguns constituintes metálicos conhecidos por seu potencial tóxico como mercúrio (Hg), vanádio (V) e níquel (Ni) também podem ser encontrados nos resíduos.^{7,8}

2.2 Resíduos da indústria de petróleo

Os resíduos produzidos nas refinarias podem ser divididos entre emissões atmosféricas, efluentes líquidos e resíduos sólidos. As emissões atmosféricas são advindas do óleo cru ou de suas frações que podem conter compostos voláteis que por ventura possam escapar dos tanques, bombas, válvulas, etc. Dentre estes são encontrados benzeno, tolueno e xileno em uma proporção de 2,5 g por tonelada de petróleo processado. Já outros compostos orgânicos voláteis são emitidos em uma ordem de 0,5 a 6,0 kg por tonelada de petróleo processado.⁵ Aqui enquadraram-se ainda os gases provenientes da queima de combustíveis necessária em aquecedores ou mesmo em etapas do processamento. Dentre as substâncias que compõem este grupo tem-se: monóxido de carbono (CO), óxidos de enxofre (SO_x), óxidos de nitrogênio (NO_x), material particulado e hidrocarbonetos.⁹

Os efluentes líquidos são, em sua maioria, água que é utilizada em diversos processos. Aqui estão presentes aquelas evidentemente contaminadas, como águas de processos e de esgotos sanitários; como também as que não apresentam periculosidade aparente, como águas de resfriamento e de chuvas. As primeiras devem passar por sistemas de tratamento da própria refinaria. Já as demais, podem ser reaproveitadas, desde que não haja contaminação que possa prejudicar o processo ou causar algum dano ao maquinário ou mesmo aos operários. Caso contrário, estas águas também passarão por um tratamento para posterior descarte em estações de tratamento públicas ou ainda em corpos d'água com capacidade para receber tal conteúdo, atendendo às exigências da legislação ambiental local. Como exemplo de regulamentação para o despejo de efluentes industriais temos, a nível nacional, resoluções do CONAMA como a de número 357 ou ainda normas técnicas da ABNT como a NBR 9800.^{9, 10, 11}

Os resíduos sólidos também surgem em diversas etapas da indústria petrolífera, dentre eles tem-se lamas, cinzas oriundas das queimas, catalisadores que chegaram ao fim de sua vida útil e borras oleosas. Estas últimas são produzidas em grande quantidade e possuem elevado potencial tóxico e poluidor.⁹

2.2.1 Borras oleosas

Dentre os resíduos produzidos em maior quantidade pela indústria petrolífera encontram-se as borras oleosas, que são emulsões de água, óleo e partículas sólidas de difícil desestabilização. Este tipo de resíduo é formado em diversas etapas do processo produtivo: desde o início, na extração, como na perfuração dos poços, no transporte e armazenamento do óleo cru em tanques, também nos processos finais de refinamento ou ainda em acidentes envolvendo o derramamento de petróleo. Ao retirar o óleo bruto restam estes resíduos que se apresentam visualmente como um material pegajoso e de coloração escura que, em geral, contém altas concentrações de hidrocarbonetos e diversos metais, tornando-os altamente tóxicos e de risco ambiental e à saúde humana.^{7, 8, 12}

A alta demanda por derivados do petróleo exigidos pelo presente modelo econômico para diversos setores industriais faz com que uma quantidade cada vez maior de petróleo seja extraída e, conseqüentemente, que a quantidade de resíduos gerados também aumente. Estima-se que a cada 500 toneladas de óleo processado, uma tonelada de borras oleosas seja gerada, somando anualmente mais de 60

milhões de toneladas. Mundialmente, indica-se que aproximadamente um bilhão de toneladas de resíduos estejam acumulados em virtude de não haver um tratamento adequado que possa ser aplicado a esta quantidade.^{8,12}

O tratamento das borras torna-se complexo devido a diversos fatores, entre eles a estabilidade dessas emulsões e a não homogeneidade das amostras. Como a composição do petróleo varia com relação ao seu local de extração, as borras também apresentam diversificações que interferem, inclusive, em suas propriedades físicas como densidade e viscosidade. As frações entre os constituintes das borras podem variar muito, apresentando, em média, um valor em massa de 10 a 56% de materiais orgânicos, de 30 a 85% de água e de 1 a 46% de sólidos. Desta forma, é possível notar a heterogeneidade destes resíduos, não sendo tão simples eleger um procedimento de tratamento que seja eficaz a todos os tipos de resíduos.⁸

2.3 Tratamento de resíduos oleosos

Uma abordagem geral para o tratamento de resíduos oleosos envolve três etapas. A primeira seria a redução da quantidade de resíduos produzidos; entretanto, como a demanda de derivados petroquímicos ainda é alta, aposta-se em tecnologias que possam auxiliar nessa redução. A segunda etapa seria direcionada à recuperação das frações oleosas presentes nos resíduos, as quais poderiam ser reencaminhadas à refinaria, aumentando assim a produtividade. E a última etapa seria a disposição adequada dos resíduos que não se pode extrair nenhum material de interesse econômico. Neste caso particular, vários estudos têm buscado alternativas de tratamento eficazes. Alguns destes tratamentos focam no reaproveitamento do óleo ainda presente nas borras, outros buscam encontrar a melhor forma de disposição final destes resíduos. Pode-se também avaliar uma combinação destes procedimentos, o que ainda ocorre com pouca frequência.^{8, 13}

Dentre as técnicas aplicadas para recuperação de óleo destaca-se a extração por solvente, na qual a primeira etapa é a escolha de um solvente em que o óleo presente no resíduo a ser tratado seja miscível. Em seguida, a borra oleosa e o solvente determinado são misturados em uma coluna, possibilitando a separação de água, sólidos e impurezas da fase oleosa. Para finalizar, o solvente é separado do óleo por destilação.¹² A extração mostra-se eficiente quanto a redução do volume de resíduos; entretanto, restringe-se por exigir grandes quantidades de solvente em

relação à quantidade de borra a ser tratada, tornando-se econômica e ambientalmente desfavorável.^{8, 14}

A desidratação mecânica também é aplicável na recuperação de óleo, podendo ocorrer por filtração, sedimentação e outras técnicas variadas, sendo a centrifugação uma das mais populares. Após algumas etapas de pré-tratamento visando a redução de viscosidade, a borra oleosa em forma líquida homogênea é encaminhada para separação das fases em centrífugas de alta velocidade. A fração oleosa separada retorna para a refinaria e a água segue para tratamento de esgoto ou é reciclada. Os sólidos restantes devem passar por outro procedimento de tratamento que varia dependendo de seu uso ou destino. Assim, por necessitar de tratamentos prévios e/ou posteriores, a desidratação mecânica nem sempre é viável para o tratamento de resíduos como a borra oleosa.^{12,13}

A pirólise busca recuperar a fração oleosa das borras por meio da decomposição térmica em altas temperaturas. O processo consiste no aquecimento do material em um ambiente inerte até temperaturas na faixa de 500 a 1000°C, obtendo-se como produtos hidrocarbonetos com baixa massa molecular em fase líquida ou gasosa e também coque. Entre as vantagens desta técnica pode-se destacar a separação de metais de alta toxicidade dos produtos líquidos contidos nas borras oleosas.¹² A pirólise apresenta algumas desvantagens, pois requer operações complexas em condições rigorosas para que a reação ocorra. Assim, a aplicabilidade desta metodologia é restrita, sendo usada geralmente em escala laboratorial.¹⁴

Já as abordagens de disposição final dos resíduos podem ser aplicadas para aqueles que passaram por tratamentos de recuperação de óleo ou mesmo aqueles onde estes não puderam ser aplicados. Um tratamento biológico baseia-se na ação de micro-organismos adicionados às borras oleosas, degradando os hidrocarbonetos presentes com efetividade de até 50%. Uma outra alternativa sugere a adição de nutrientes nas borras oleosas seguida de aeração, promovendo o crescimento e a proliferação de micro-organismos que aceleram a degradação dos componentes poluidores.¹³ Entre as desvantagens do tratamento biológico destaca-se seu alto custo operacional que o torna inviável em alguns contextos e sua baixa eficácia na degradação de hidrocarbonetos pesados que, em alguns casos, não é completada.¹⁴

Outra alternativa amplamente utilizada em refinarias é a incineração. Neste tipo de tratamento são adicionados combustíveis auxiliares, como compostos de lama de carvão-água, às borras oleosas em presença de ar para que ocorra a combustão

completa dos resíduos. Este processo pode servir como fonte de energia e de calor para outras atividades da refinaria como na movimentação de turbinas a vapor. Apesar de ser vantajosa quanto a redução dos volumes de resíduos, a incineração apresenta muitas desvantagens como o uso de combustíveis auxiliares para manutenção da temperatura, emissão de poluentes devido a combustão incompleta, borras com constituintes perigosos em altas concentrações que são resistentes à combustão, altos custos de operação e outras.⁸

Dentre as novas alternativas encontramos o encapsulamento que, segundo Wiles, enquadra-se entre as técnicas de solidificação/estabilização de resíduos, podendo ser definido como "um processo que envolve o revestimento completo ou invólucro de uma partícula tóxica ou aglomerado de resíduos com uma nova substância" (WILES, 1987, p.6, tradução nossa). Entre os objetivos dos sistemas de solidificação/estabilização estão:^{4, 15}

- Adequar as propriedades físicas ou de manipulação dos resíduos;
- Diminuir a área superficial, reduzindo assim a migração de contaminantes da amostra;
- Controlar a solubilidade;
- Minimização do potencial tóxico.¹⁵

O encapsulamento é um tratamento que pode ser aplicado às borras oleosas utilizando como agente solidificante/estabilizante materiais como cimentos, cal, gessos e silicatos.^{4,16} Alguns dos agentes de estabilização apresentam limitações como o uso de equipamentos especializados, secagem prévia do resíduo, vulnerabilidade a lixiviação e necessidade de pré-tratamento ou adição de aditivos apesar de seu custo/benefício aparentemente atrativo. Desta forma, o estudo de novos materiais a serem utilizados como encapsulante torna-se interessante na busca de resultados mais efetivos e melhores relações custo/benefício.¹⁶

Mesmo com ampla variedade de procedimentos já existentes, muitos deles apresentam sérias desvantagens ou, mesmo que com boa execução, são financeiramente inviáveis a nível industrial. Para tanto, tratamentos alternativos vêm sendo estudados visando a melhor efetividade no tratamento e aplicabilidade em escala industrial. A floculação vem se mostrando como uma opção para estes casos, pois diversos materiais podem ser usados e sua relação custo-benefício pode ser uma vantajosa alternativa para aplicação industrial.

2.4 Floculação

A floculação é um processo no qual a adição de um reagente adequado em um sistema de partículas finas dispersas faz com que estas agreguem-se em unidades maiores chamadas de flocos. Para que isto ocorra geralmente três etapas acontecem: a desestabilização das partículas suspensas, formação e crescimento dos flocos e, por fim, a degradação dos flocos.¹⁷ Uma etapa de coagulação pode ocorrer, mas, em todos os caminhos, a floculação acaba acontecendo ao final.¹⁸

Durante a desestabilização as repulsões entre partículas (como aquelas causadas por suas cargas elétricas) são eliminadas. Para a formação dos flocos as colisões entre partículas e adesões são fundamentais. Já a última etapa de degradação dos flocos pode ocorrer devido ao cisalhamento ou turbulência do meio. Apesar de parecer sempre prejudicial em alguns sistemas é desta forma que as partículas e reagentes se distribuem, possibilitando, assim, o desenvolvimento e crescimento de mais flocos.¹⁸

2.4.1 Floculação com polímeros

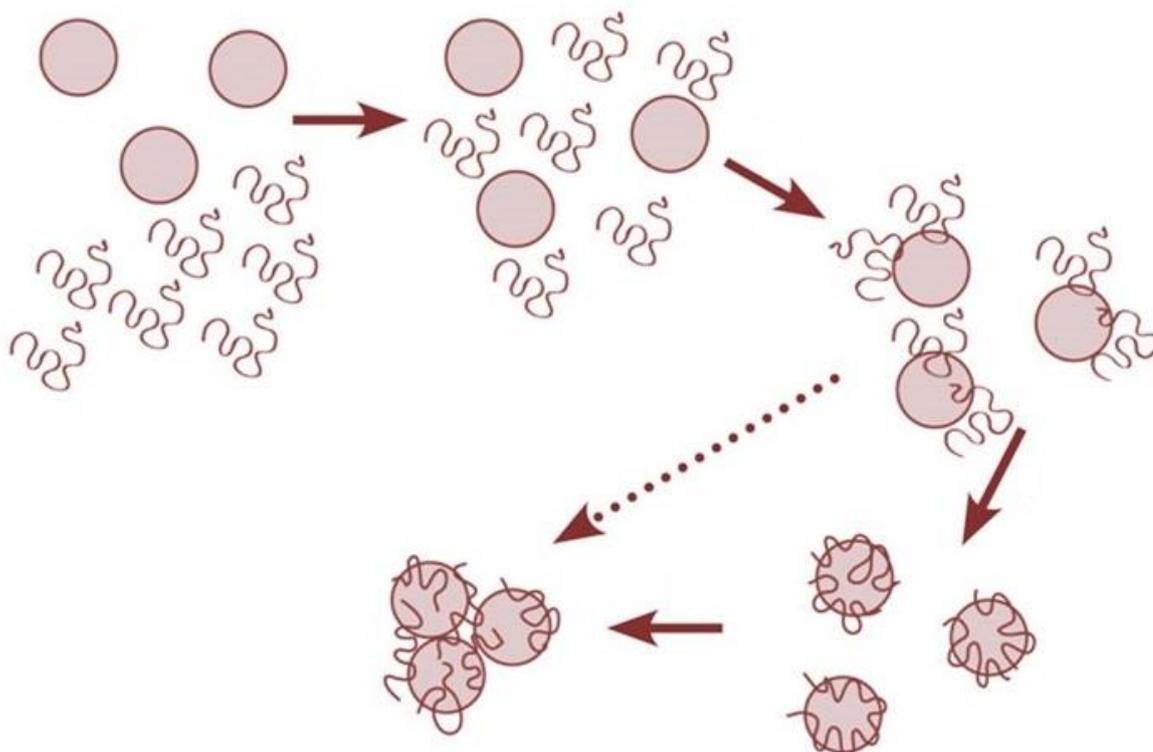
Polímeros são macromoléculas formadas devido a ligação de muitas unidades de repetição, chamadas de meros. Eles podem ser produzidos a partir de monômeros, ou seja, uma molécula onde há apenas uma unidade de repetição. Para uma reação de polimerização ocorrer é necessário que um monômero se combine ao menos com outros dois monômeros. Diferentes classes de polímeros podem ser obtidas ao variar o tipo de monômero, o número de unidades de repetição e o tipo de ligação. Plásticos, borrachas e fibras são as grandes classes de polímeros originadas destas variações.¹⁹

A vasta gama de propriedades dos polímeros advém das diversas estruturas, massas molares, forma de entrelaçamento das cadeias possibilitando usos variados a cada um dos materiais poliméricos resultantes. Alguns estão mais presentes no dia a dia como os plásticos, derivados têxteis ou revestimentos; entretanto, o uso de polímeros não se restringe a estas situações. Um dos seus usos pouco populares é no tratamento de resíduos oleosos por meio de um processo denominado floculação.^{20,21}

Na floculação 'pontes de polímero' (Figura 2) acumulam sólidos antes suspensos em agregados maiores que, ao formarem flocos, depositam-se ao fundo da solução, obtendo-se, assim, sobrenadantes mais límpidos. A estrutura do polímero

é o que proporciona a adsorção ao resíduo e ditará como o polímero se manterá nesta superfície sólida posteriormente. Tratando-se de polímeros carregados, a flexibilidade e a formação de laços com força de ligação suficientes dependem da densidade de carga que apresentarem.²¹

Figura 2: Esquema representando processo de floculação de partículas a partir da adição de solução polimérica.



Fonte: Adaptado de Bolto e Gregory (2007).²²

Para o tratamento de resíduos, tanto biopolímeros quanto polímeros sintéticos podem ser aplicados. Dentre as vantagens dos primeiros tem-se a não toxicidade, biodegradabilidade e o potencial de cisalhamento. Por sua vez, os polímeros sintéticos podem se mostrar mais eficientes, pois sua estrutura pode ser adaptada conforme requisitado pela situação de aplicação.²¹

Além das características estruturais, a carga do polímero, a composição do resíduo e a forma de interação, interferem no potencial de separação sólido-líquido. O uso de polímeros carregados, como no presente caso, pode interferir na interação com as partículas. Havendo repulsão eletrostática, o polímero carregado apresentará conformação mais extensa do que um neutro. Desta forma, mais ligações podem ser formadas e a floculação é favorecida. Interações eletrostáticas também interferem nas

taxas de adsorção, favorecendo-as em sistemas nos quais as cadeias poliméricas e as partículas dispersas apresentam cargas opostas.²¹

A quantidade de água na borra a ser tratada também influenciará no resultado, pois os cátions nela presentes podem alterar o comportamento de sedimentação e floculação. Também é de extrema importância controlar o pH já que este influencia na carga das partículas em suspensão e também na conformação do polímero. Outro fator relevante é a agitação do sistema que deve proporcionar colisões entre as partículas do resíduo e moléculas do polímero, sem interferir na formação dos flocos.²¹

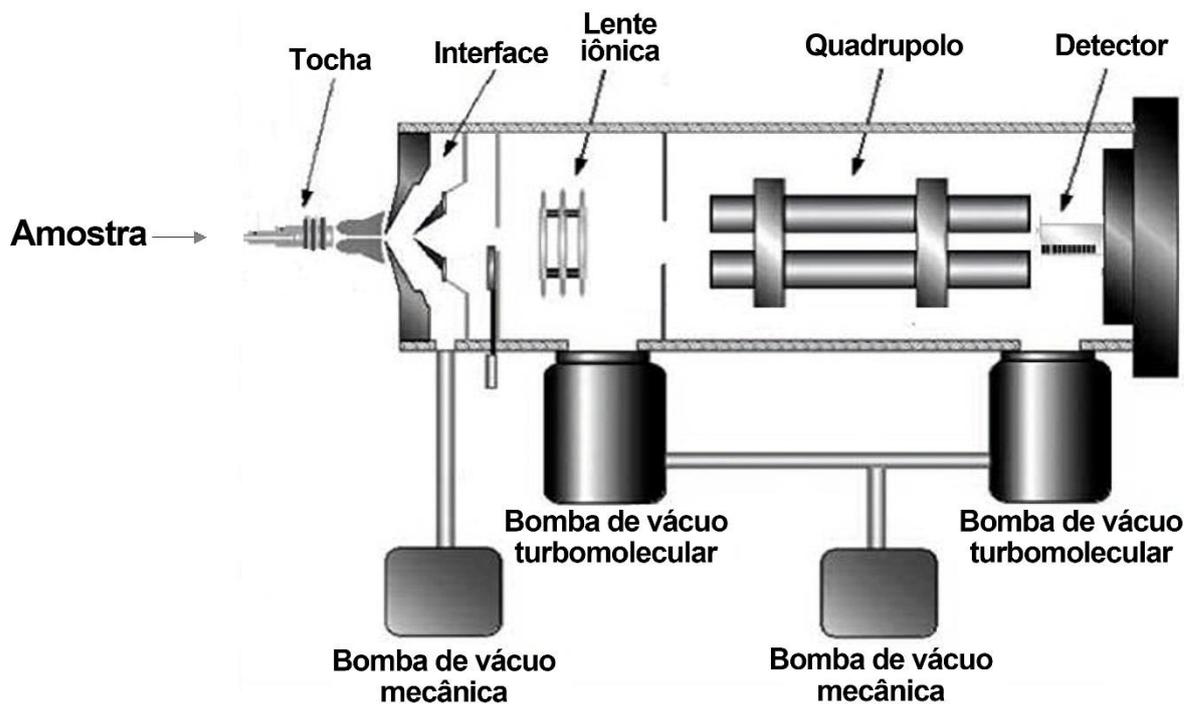
Após o processo de floculação é desejável que os elementos com potencial tóxico permaneçam no resíduo floculado, assim o monitoramento das concentrações destes elementos nas diferentes frações é fundamental para otimização do processo. As técnicas espectrométricas são amplamente utilizadas para determinação de metais e metaloides em diferentes amostras; entretanto, a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) se destaca pela sua capacidade de determinação multielementar e por possibilitar baixos limites de detecção.

2.5 Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado

A técnica de ICP-MS é amplamente aplicada para determinação elementar em diversas amostras desde água, materiais geológicos (solos, sedimentos), biológicos (fluidos corporais, alimentos, bebidas), até materiais industriais como metais e derivados de petróleo.²³ Há outras razões que levam a sua ampla aplicação, dentre elas pode-se citar sua capacidade de realizar análises multielementares de modo rápido, abrangendo cerca de 90% dos elementos, com alta sensibilidade, com limites de detecção na ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ podendo chegar até ng L^{-1} para alguns elementos. A técnica fornece também uma análise isotópica, operando em alta frequência analítica que dificilmente é alcançada por outros equipamentos.^{24, 25}

O princípio da técnica de ICP-MS baseia-se na ionização dos analitos no plasma indutivamente acoplado para posterior separação das espécies iônicas, no quadrupolo, por meio de sua razão massa-carga (m/z). O esquema apresentado na Figura 3 mostra os componentes básicos do equipamento de um ICP-MS.²⁶

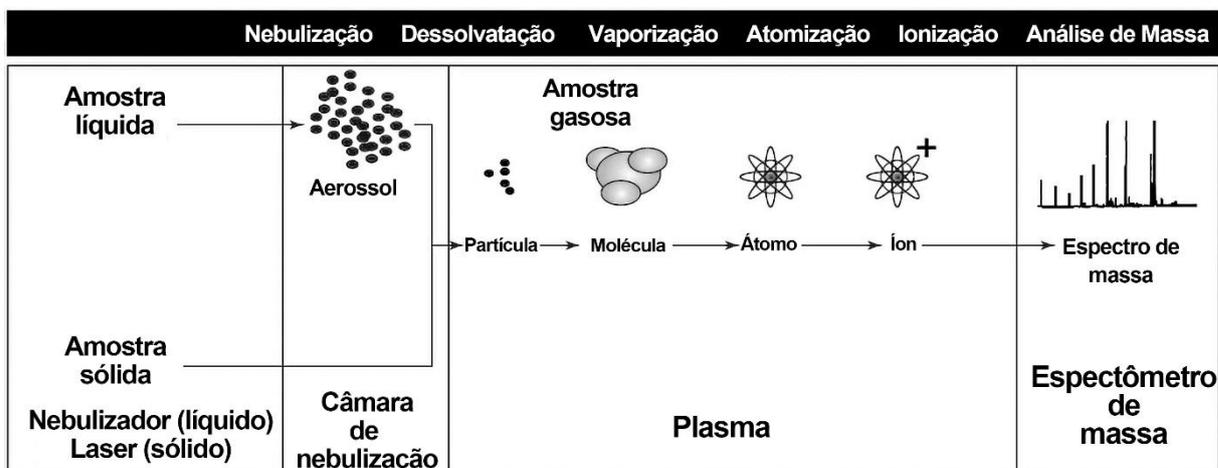
Figura 3: Esquema básico de componentes ICP-MS.



Fonte: Adaptado de Agilent Technologies, Inc.²⁵

As amostras podem ser introduzidas de diferentes formas, sendo a introdução de amostras na forma líquida por nebulização pneumática a forma mais comum. Neste tipo de introdução a amostra é nebulizada, formando um aerossol que é introduzido continuamente no plasma. Quando o aerossol chega ao plasma, em pouco tempo a amostra é dessolvatada e vaporizada devido à alta temperatura (entre 6000 e 8000K) produzindo, então, um conjunto de átomos, moléculas e íons. Esses processos são ilustrados, de forma simplificada, na Figura 4.²⁷

Figura 4: Processo de introdução de amostras líquidas no plasma, da nebulização a formação e detecção dos íons.



Fonte: Adaptado de Agilent Technologies, Inc.²⁵

Devido a diferença de pressão entre o ICP, que trabalha em pressão atmosférica, e o espectrômetro de massas, que opera em alto vácuo, há uma interface que geralmente possui um cone amostrador e um cone *skimmer*. Estes cones metálicos possuem um orifício de cerca de 1mm possibilitando que os íons sejam amostrados por diferença de pressão e direcionados para o analisador de massa.²⁷

Os analisadores de massa mais comuns são os quadrupolares, estes constituem-se de quatro hastes metálicas que atuam como um filtro, no qual apenas íons com determinada razão massa-carga tem trajetória estável e alcançam o detector. A função do detector é receber esses íons e converte-los em pulsos elétricos. Dentre os detectores convencionais encontram-se os multiplicadores de elétrons secundários e em canal, copos de Faraday, havendo ainda outros tipos de sistemas.^{26,}

²⁷

Valendo-se de suas vantagens, muitos estudos têm utilizado a técnica de ICP-MS nas mais diversas áreas, não sendo diferente para análises ambientais. A Tabela 1 mostra alguns exemplos de trabalhos que utilizaram esta técnica.

Tabela 1: Estudos recentes que utilizaram ICP-MS para análise de diversos elementos em amostras ambientais.

Tipo de amostra	Analitos	Referência
Água	Ti	Liu et al. (2019) ²⁸
Sedimento	Cu, Hf, La, Mn, Nd, Pb, Sc, Sm, Sr, Th, Ti, U e Zn	Kuznetsova et al. (2019) ²⁹
Carvão, cinza volante e rochas sedimentares	Eu	Yan et al. (2018) ³⁰
Cacau em pó e chocolate	Pb, Cd, As, Sb, Cr, Se e V	Lo Dico et al. (2018) ³¹
Solo e plantas	Ge	Delvigne et al. (2018) ³²
Líquens e solo	Cu, Zn, As, and Pb	Sueoka et al. (2016) ³³
Água	Li, Be, B, Na, Mg, Al, P, K, Ca, Sc, Ti, V, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Cd, In, Sn Sb, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Tl, Pb, Bi, Th e U	Hoang et al. (2019) ³⁴
Água do mar	Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd e Pb	Jackson et al. (2018) ³⁵

É possível notar na Tabela 1 que as amostras são bem diversas, desde água e plantas até rochas. Os elementos potencialmente tóxicos de interesse neste trabalho também foram alvo de estudo em alguns destes artigos como Pb, Zn, Cr e Al. Grande parte destas pesquisas são publicações recentes, mostrando que, mesmo sendo conhecida há algum tempo, a utilização de ICP-MS ainda é muito empregada e pode ser adotada para as mais diversas amostras e muitos analitos simultaneamente.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo geral

Avaliar o efeito de polímeros aniônicos para tratamento de borra oleosa monitorando a concentração de elementos potencialmente tóxicos nas frações poliméricas, correlacionando a capacidade de retenção destes elementos na fração orgânica.

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar o efeito de diferentes polímeros aniônicos na floculação da borra oleosa comparando a capacidade de retenção de Al, Ba, Cd, Cr, La, Ni, Pb e Zn na fração orgânica floculada;
- Selecionar o polímero de melhor desempenho e verificar sua estrutura por meio de espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier, análise elementar (CHN) e termogravimetria (TGA);
- Otimizar os parâmetros concentração do polímero, pH e tempo de agitação para o tratamento da borra oleosa com polímeros aniônicos;
- Determinar a concentração total dos elementos Al, Ba, Cd, Cr, La, Ni, Pb e Zn na borra oleosa e nas frações poliméricas;
- Aplicar as condições ótimas de tratamento com polímero aniônico em diferentes amostras de borra oleosa, avaliando a porcentagem de retenção dos analitos;
- Avaliar a estabilidade dos analitos nas frações poliméricas após o processo de floculação da borra oleosa;
- Determinar os parâmetros de mérito para a determinação de Al, Ba, Cd, Cr, La, Ni, Pb e Zn por ICP-MS e verificar a exatidão do método por meio de testes de recuperação.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Amostras

As amostras de borras oleosas utilizadas foram fornecidas por uma empresa do ramo petrolífero. Ao chegarem no laboratório as amostras foram devidamente homogeneizadas, armazenadas em recipientes de vidro com tampa plástica e mantidas em geladeira em temperatura inferior a 8°C. No momento de pesagem das frações, as amostras foram novamente homogeneizadas dentro do recipiente de vidro por meio de agitação manual. Em seguida, pesou-se as alíquotas para realização dos experimentos.

4.2 Materiais e reagentes

Os polímeros aniônicos utilizados foram fornecidos por uma empresa do ramo de tratamento de efluentes. Ao recebê-los, uma identificação foi elaborada para cada um, sendo estas: PH-6150A, PH-6161A e PH-6229A. Utilizou-se água deionizada em um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, MA, EUA) a uma resistividade de 18,2 MΩ cm. As digestões das frações poliméricas e oleosa dos resíduos utilizaram ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) destilado em sistema sub-boiling de quartzo (Kürner, Anisentechnik, Rosenheim, Alemanha) e peróxido de hidrogênio (Neon Comercial, Suzano, SP, Brasil). Soluções tampão de pH 4,0 e 7,0 (HANNA *instruments* Brasil, Tamboré Barueri, SP, Brasil) foram utilizadas para calibração do pHmetro. Um padrão multielementar (SpecSol - Quimlab, Jacareí, SP, Brasil) também foi necessário para construção das curvas de calibração durante a determinação das concentrações dos elementos potencialmente tóxicos por ICP-MS.

4.3 Instrumentação

Utilizou-se balança BEL (BEL Equipamentos Analíticos, Piracicaba, SP, Brasil) para pesagem das borras e agitador rotativo MA 160 (Marconi Equipamentos Para Laboratório Ltda, Piracicaba, SP, Brasil) para agitação do sistema. As centrifugações foram realizadas em centrífuga microprocessada (Quimis, Diadema, SP, Brasil). Para as digestões das amostras, utilizou-se forno micro-ondas DGT 100 Plus (Provecto Analítica, Jundiaí, SP, Brasil). Já para ajustar o pH das soluções poliméricas um pHmetro modelo HI 2221 (HANNA *instruments* Brasil, Tamboré Barueri, SP, Brasil) foi empregado. Analisou-se as amostras em espectrômetro de massas com plasma

indutivamente acoplado Perkin-Elmer SCIEX ELAN 6000 (PerkinElmer Inc., Waltham, MA, EUA). Para o estudo estrutural do polímero utilizou-se espectrofotômetro de infravermelho modelo FTLA 2000 (ABB, Zurique, Suíça), analisador elementar EA 1110 CHNS-O (CE Instruments, Wigan, Reino Unido) e analisador termogravimétrico TGA – 50 (Shimadzu, Quioto, Japão).

4.4 Procedimento Experimental

Iniciou-se os estudos com uma avaliação preliminar da concentração dos elementos Al, Ba, Cd, Cr, La, Ni, Pb e Zn na borra oleosa. Para isto, as amostras foram devidamente homogeneizadas e pesadas, sendo, em seguida, digeridas em forno micro-ondas utilizando ácido nítrico e peróxido de hidrogênio e, por fim, a concentração dos analitos determinada por ICP-MS.

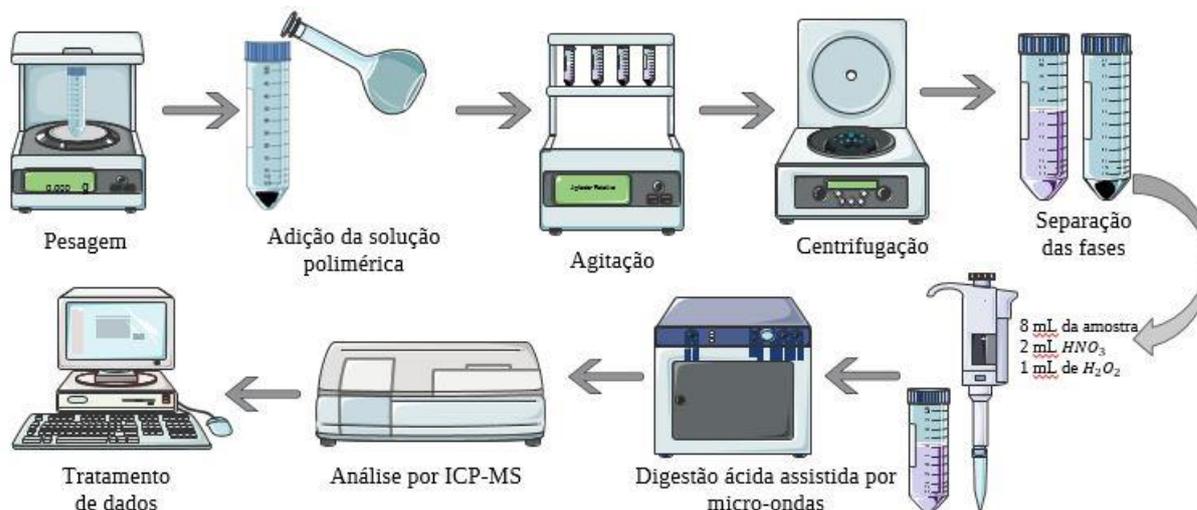
Para o tratamento das borras oleosas utilizou-se 10,0 mL de solução polimérica (concentrações de 0,025%, 0,01%, 0,005% e 0,0025% ($m v^{-1}$)) que foram adicionados em uma massa aproximada de 2,0 g de borra. Esta mistura foi então agitada (tempos entre 2 e 20 minutos), centrifugada e separada a fração polimérica (líquida) da borra floculada que ficara ao fundo do recipiente. Seguiu-se então com a digestão ácida assistida por micro-ondas utilizando 8,0 mL da fração líquida da amostra, 2,0 mL de ácido nítrico e 1,0 mL de peróxido de hidrogênio. As amostras foram então submetidas ao programa de digestão descrito na Tabela 2. As frações digeridas foram recolhidas e avolumadas até 15,0 mL.

Tabela 2: Programa de potências utilizado no forno de micro-ondas para digestão ácida das amostras.

Tempo (min)	Potência (W)
1	250
1	0
4	250
4	400
4	600

Tendo as amostras digeridas, estas foram diluídas adequadamente e a concentração dos analitos determinada por ICP-MS. Um esquema das etapas do tratamento polimérico da borra oleosa é ilustrado na figura 5.

Figura 5: Esquema representando as etapas do tratamento polimérico, seguido de digestão ácida assistida por micro-ondas e finalizando com determinação das concentrações dos analitos na fase aquosa polimérica por ICP-MS.



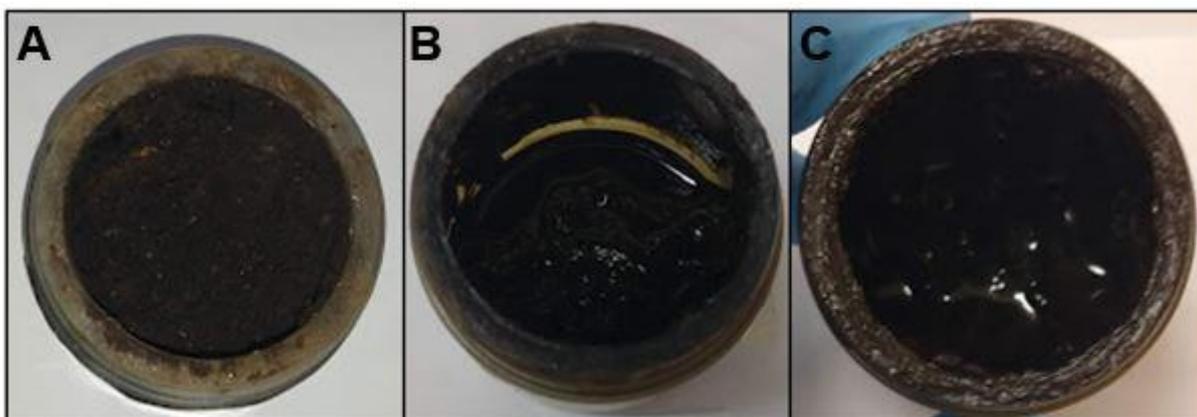
Fonte: Ilustrações adaptadas de Servier Medical ART.³⁶

Confirmada a atuação do tratamento, deu-se sequência ao estudo selecionando o polímero com melhor desempenho. Deste melhor polímero, elegeu-se a concentração ótima, o tempo mais adequado de agitação e o pH mais favorável à retenção dos elementos potencialmente tóxicos. Vale ressaltar que todos os experimentos foram realizados em triplicatas, desde a avaliação da concentração dos analitos na borra pura, passando pela otimização de parâmetros até a aplicação do tratamento otimizado.

4.5 Aplicação do tratamento em borras oleosas

Tendo as condições ótimas de concentração do polímero, pH e tempo de agitação, o procedimento foi aplicado a amostras de borra com características diferentes. A amostra denominada 'borra A' apresentava-se bem compactada e seca. Uma segunda amostra, denominada 'borra B', tinha aspecto mais oleoso. Por fim, a amostra denominada 'borra C' tinha característica bastante líquida e fluida. Na Figura 6 são apresentadas as borras A, B e C, para facilitar uma comparação visual de suas características.

Figura 6: Amostras de borra com diferentes características denominadas 'borra A', 'borra B' e 'borra C', respectivamente.



Fonte: A autora.

4.6 Avaliação da estabilidade

A fim de averiguar se este tratamento seria efetivo com o passar do tempo, aplicou-se o procedimento experimental descrito anteriormente nas condições ótimas em maior escala para monitorar durante um mês a concentração dos elementos selecionados na fração polimérica.

Sendo assim, após o tratamento o sistema foi mantido em repouso por um mês, coletando frações de 5,0 mL da superfície do frasco passados dez minutos, um dia, quatro dias, sete dias, 15 dias e 30 dias. Após todas as coletas as amostras seguiram para digestão e determinação da concentração dos analitos por ICP-MS.

4.7 Determinação por ICP-MS

Inicialmente, era necessário o preparo de uma curva de calibração de 1,0 a 100,0 $\mu\text{g L}^{-1}$, para então ser feita a análise das amostras previamente diluídas. Os analitos monitorados bem como suas abundâncias encontram-se na Tabela 3. O software do equipamento disponibiliza todos os dados avaliados após cada uma das análises. Estes dados foram tratados para gerar os resultados que serão discutidos mais adiante.

Tabela 3: Abundância natural para cada um dos isótopos dos elementos potencialmente tóxicos monitorados nas análises por ICP-MS.

Isótopos	Abundância (%) ³⁷
²⁷ Al	100
¹³⁸ Ba	71,698
¹¹¹ Cd	12,80
⁵³ Cr e ⁵⁴ Cr	9,501 e 2,365
¹³⁹ La	99,910
⁶⁰ Ni	26,223
²⁰⁸ Pb	52,4
⁶⁶ Zn	27,90

4.8 Segurança e destinação de resíduos

Visando a segurança, durante a execução das atividades no laboratório os equipamentos de proteção individual (EPI) necessários foram sempre utilizados como luvas, guarda-pó fabricado em algodão com mangas longas e máscara respiratória facial. O vestuário adequado também foi adotado, como calça, sapato fechado, evitando o uso de acessórios e mantendo o cabelo sempre preso. Devido a potencial toxicidade das amostras de borras oleosas, manteve-se o sistema de exaustão ligado durante as pesagens, bem como a atenção ao manuseio do material dentro da capela.³⁸

Os resíduos gerados seguiram as normas estabelecidas pela Coordenadoria de Gestão Ambiental UFSC (CGA) que, seguindo orientações da ANVISA, classifica os resíduos de risco químico como grupo B. A universidade responsabiliza-se pelo gerenciamento desta ordem de resíduos; entretanto, cabe aos membros do laboratório realizar a separação, armazenamento e identificação adequada.³⁹

Os resíduos líquidos foram armazenados em bombonas fornecidas pela UFSC sempre observando a compatibilidade dos resíduos com os demais já descartados. As bombonas de 20 L foram preenchidas até 80% de sua capacidade e as de 35 L e 50 L apenas até 40%. Todas foram corretamente vedadas e identificadas até o encaminhamento para a CGA na data agendada.³⁹

Os resíduos sólidos como luvas, ponteiros e papéis que entraram em contato com as amostras foram separados e acondicionados em sacos plásticos estando também devidamente fechados e rotulados na data de coleta.³⁹

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização experimental

Sendo o tratamento proposto efetivo, buscou-se, então, encontrar as condições nas quais o melhor resultado pudesse ser alcançado. Visto que este é um procedimento passível de aplicação industrial, o melhor custo-benefício é sempre buscado pelo ramo. Desta forma, a menor quantidade de reagente utilizada para tratar a maior quantidade de resíduo em menor tempo é desejável. Pensando nisso, optou-se por selecionar o melhor polímero dentre os disponíveis e, para este, as condições ótimas de concentração, tempo de agitação e pH do meio visando o menor gasto sem perda significativa na eficiência de retenção dos elementos na fase orgânica floculada.

5.1.1 Seleção do polímero

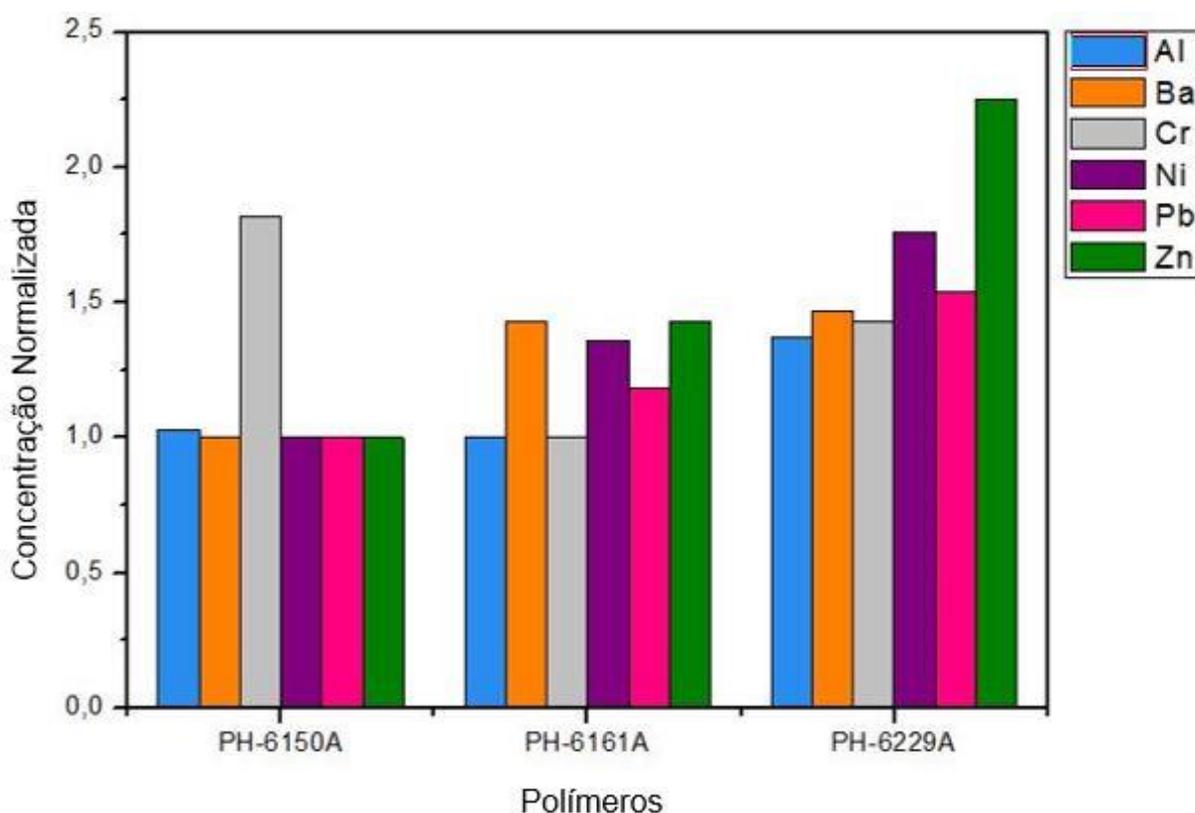
Os resultados da análise por ICP-MS foram tratados considerando a massa pesada da borra e normalizando a concentração de cada analito com relação à sua menor concentração obtida para os diferentes polímeros. Optou-se pela normalização para melhor observação do efeito de cada polímero no tratamento. Assim, a melhor resposta seria obtida para a solução polimérica que proporcionasse a maior retenção dos elementos na fração orgânica floculada do resíduo, conseqüentemente, que apresentasse a menor concentração na fase polimérica aquosa.

Visando etapas seguintes do processo de otimização, duas concentrações poliméricas diferentes foram testadas já na seleção do polímero; entretanto, a concentração de 0,01% (m v⁻¹) mostrou-se mais efetiva em todos os polímeros testados. Desta forma, os resultados discutidos nessa seção focarão nessa concentração polimérica.

A Figura 7 mostra os resultados com as concentrações normalizadas de cada analito para os três polímeros. Aquelas iguais a 1 mostram o melhor resultado obtido e as superiores a 1 indicam o quanto aquele analito deixou de ser retido em comparação com o melhor resultado. Sendo assim, o polímero PH-6150A apresentou

os melhores resultados para quatro dos seis analitos com resultados significativos, pois Cd e La apresentaram resultados abaixo do limite de quantificação (LOQ). Apenas cromo não teve uma retenção considerável com este polímero; entretanto, elegeu-se PH-6150A para continuação dos estudos por assumir uma condição de compromisso onde o melhor resultado para a maioria dos analitos sempre será selecionado.

Figura 7: Concentração normalizada dos analitos de interesse após o tratamento com os polímeros PH-6150A, PH-6161A e PH-6229A. Aqui foram utilizados em média 2,0 g de borra, 10,0 mL de solução polimérica e 10 minutos de agitação. Os resultados obtidos para os analitos Cd e La ficaram abaixo do limite de quantificação (LOQ) de 0,275 e 24,298 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente.



Apesar de serem fornecidos pela mesma empresa, este conjunto de polímeros não necessariamente possui características semelhantes e, para que o processo de floculação ocorra, a estrutura do polímero é um fator de grande relevância. A massa molecular de cada polímero, sua composição e carga irá afetar o processo de floculação influenciando na formação dos flocos com o tempo, no modo como a floculação ocorrerá (interação eletrostática e/ou ligação de hidrogênio), tamanho do

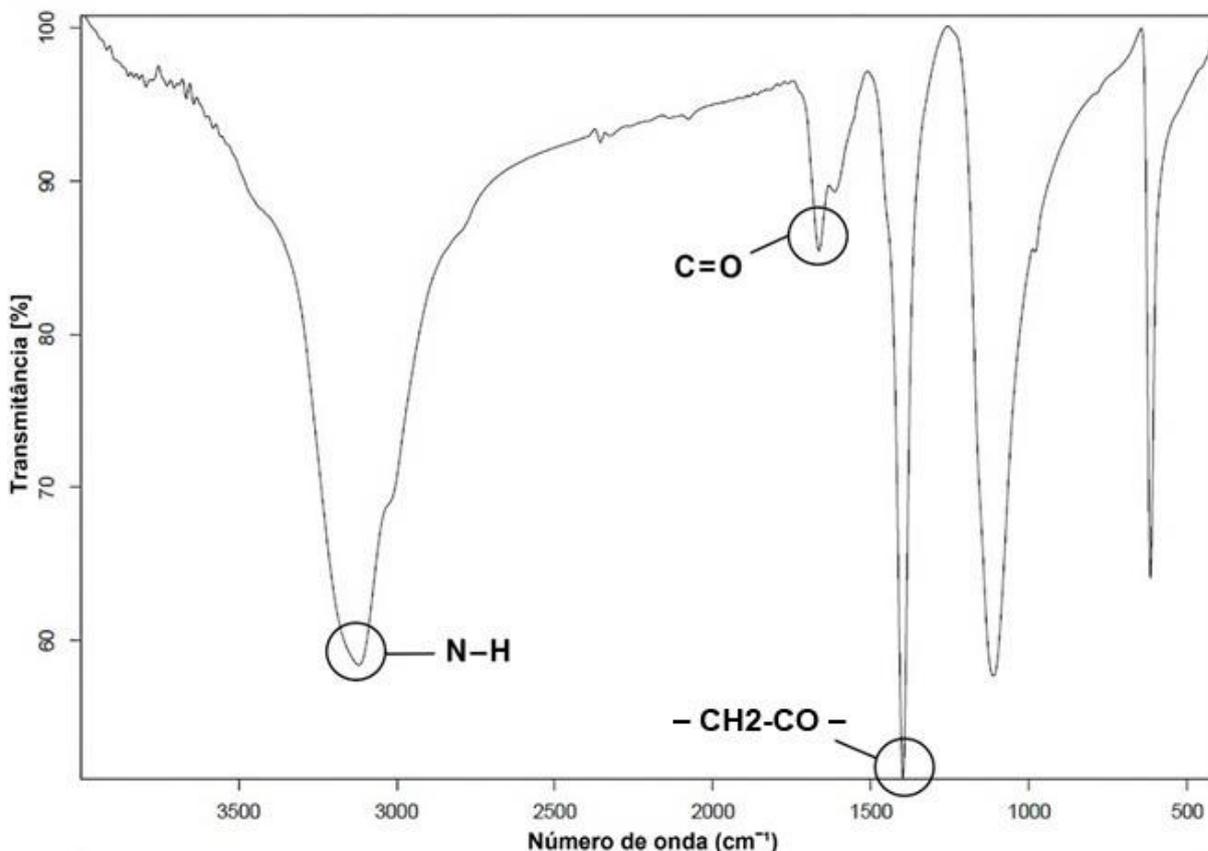
agregado, dentre outros fatores que totalizam num processo de floculação bem-sucedido. Por ter originado melhores resultados, o polímero PH-6150A deve apresentar uma estrutura mais adequada que os demais para este tipo de borra em estudo.²¹

5.1.1.1 Reconhecimento do polímero

Muitos polímeros são encontrados no mercado com indicações para seu uso no tratamento de água e efluentes. Algumas linhas são vendidas particularmente como produtos para tratamento de águas residuais, sendo indicados mais especificamente para tratamento de esgoto, processos industriais e tratamento de efluentes industriais.⁴⁰ Para este estudo apenas foram fornecidas informações básicas sobre os polímeros utilizados, sem nenhum detalhe sobre sua estrutura, fórmula ou massa molecular. Dentre as informações disponíveis sabe-se que o polímero é uma poliacrilamida de alta massa molecular com percentual de anionicidade médio e viscosidade absoluta em solução de 1 g L⁻¹ de 250 cps.

Para melhor compreensão do processo de floculação ocorrido no tratamento, estudos foram realizados a fim de confirmar algumas destas informações. Sendo a composição do polímero de grande relevância no processo de floculação, buscou-se um meio de identificar os principais grupos funcionais presentes no polímero selecionado para o tratamento. A espectroscopia de infravermelho possibilita esta visualização e, portanto, optou-se por este método de análise. O espectro obtido é demonstrado na Figura 8.

Figura 8: Espectro de infravermelho obtido para o polímero PH-6150A.



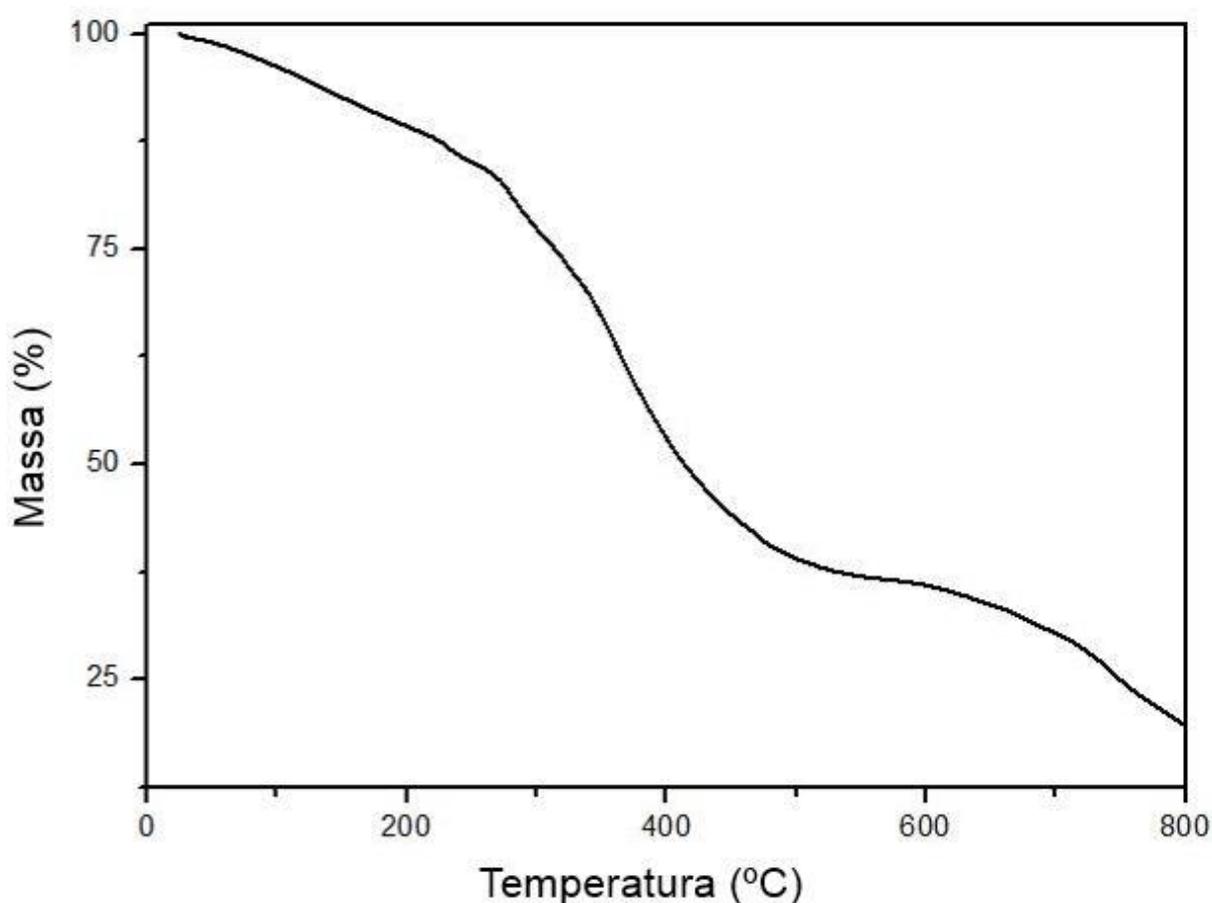
No espectro é possível observar uma banda grande e larga na região de 3100 cm^{-1} relacionada ao estiramento N-H. Já em cerca de 1680 cm^{-1} nota-se uma banda menor com um ombro, associada a carbonila de amidas. A banda próxima a 1450 cm^{-1} é bem intensa e pode ser relacionada a grupamentos $-\text{CH}_2\text{-CO}-$. Em torno de 1100 cm^{-1} também é encontrada uma banda que pode ser associada a éteres, grupo normalmente característico desta região. Desta forma, este pode ser um dos grupamentos presente nas modificações do polímero em questão já que esta banda não era esperada para poliacrilamidas. E, por fim, a banda encontrada em menor número de onda corresponde a deformações de grupamentos alquil.⁴¹

As principais bandas encontradas referentes aos grupamentos principais de uma poliacrilamida podem ser relacionadas às descritas por Xu et al. (2014)⁴². Desta forma, as informações obtidas pelo espectro corroboram com aquelas fornecida pela empresa de que o polímero PH-6150A trata-se uma poliacrilamida.

A análise termogravimétrica também pode auxiliar na caracterização do polímero determinando sua estabilidade térmica por meio do monitoramento de sua massa durante a aplicação de um programa de variação de temperatura. Os

resultados obtidos por meio desta técnica são demonstrados na Figura 9. Na primeira variação observa-se uma perda de aproximadamente 25% da massa inicial. Esta perda pode ser associada a evaporação de solvente ou ainda da umidade presente na amostra. A perda de massa mais significativa ocorre em seguida atingindo cerca de 60% da massa da amostra. Ao final, mais uma etapa de perda de massa ocorre, restando assim, apenas em torno de 20% da amostra inicial. Soares (2012)⁴³ também observou três estágios de perda de massa ao analisar uma poliacrilamida não modificada; entretanto, a porcentagem de perda mais significativa ocorre ao final em temperaturas em torno de 410 e 600°C.⁴³

Figura 9: Curva obtida a partir da análise termogravimétrica do polímero PH-6150A possibilitando o acompanhamento da perda de massa percentual dentro do programa de temperatura até 800°C.



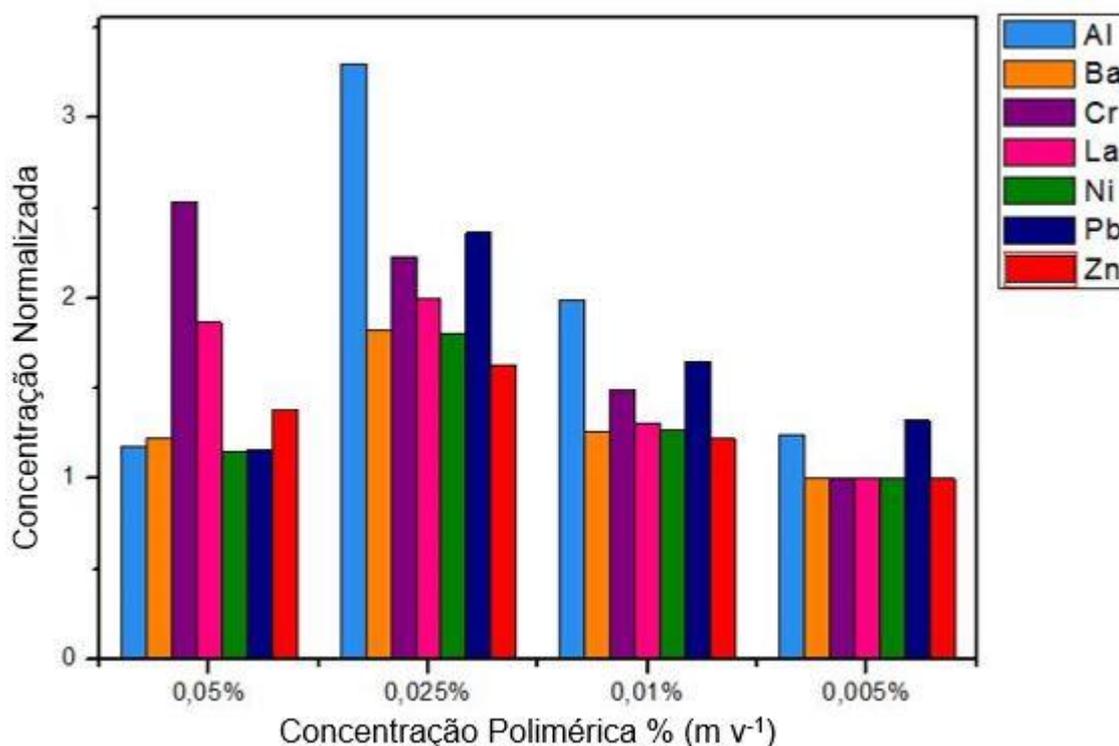
Mais um modo de confirmar a identificação do polímero utilizado deu-se por meio da análise elementar que fornece o percentual de carbono, hidrogênio e nitrogênio presente na fração analisada. Segundo Soares (2011), os percentuais

esperados para uma poliacrilamida não modificada são 50,70% de carbono, 7,04% de hidrogênio e 19,72% de nitrogênio.⁴³ Os resultados obtidos apresentam 32,33% de carbono, 6,48% de hidrogênio e 12,19% nitrogênio. Nota-se que os percentuais encontrados estão abaixo daqueles esperados, o que pode indicar a presença de modificações na poliacrilamida que constitui o polímero em questão. Através deste resultado não é possível especificar qual modificação foi feita, mas os percentuais inferiores indicam que não sejam constituídos majoritariamente pelos elementos analisados.

5.1.2 Otimização da concentração da solução polimérica

Tendo selecionado o polímero, foi feita a otimização da concentração polimérica para o tratamento da borra oleosa em estudo. A Figura 10 mostra os resultados obtidos com as concentrações normalizadas conforme já exposto. Novamente, os resultados iguais a 1 apresentaram a maior retenção dos elementos potencialmente tóxicos. Tem-se, portanto, a concentração de 0,005% ($m\ v^{-1}$) como ideal no tratamento do resíduo oleoso para seis dos sete analitos com resultado significativo.

Figura 10: Concentração normalizada dos analitos de interesse após o tratamento com as concentrações 0,05%, 0,025%, 0,01% e 0,005% ($m v^{-1}$) do polímero PH-6150A. Aqui também utilizou-se 2,0 g de borra, 10,0 mL de solução polimérica e agitação de 10 minutos. Os resultados para Cd não são demonstrados por estarem abaixo do LOQ.

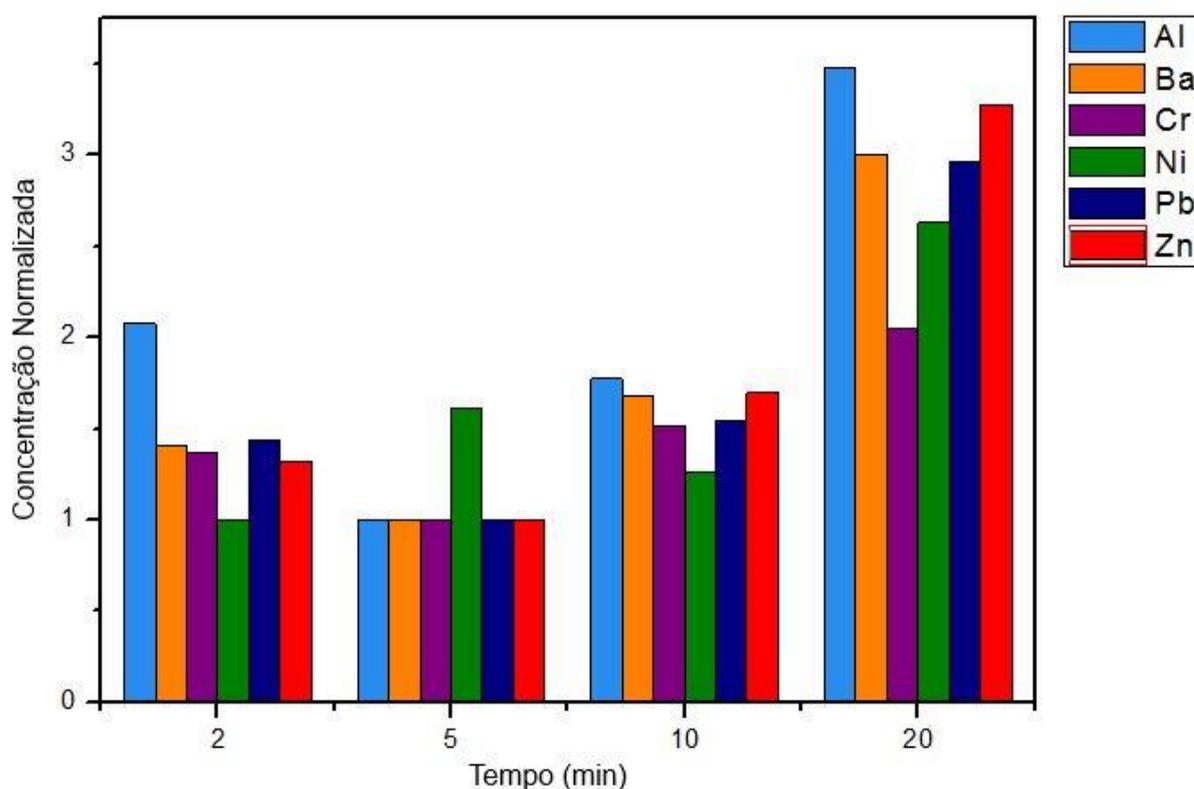


O comportamento observado na Figura 8 pode estar diretamente relacionado com o fator de diluição empregado e na viscosidade do polímero nas maiores concentrações, pois esses fatores influenciam no modo de formação do floco, em sua evolução, densidade e tamanho do agregado. Já a menor concentração pode não ter a quantidade de polímero necessária à quantidade de resíduo utilizada.²¹

5.1.3 Otimização do tempo de agitação

Sabendo a concentração ideal, partiu-se para o estudo do tempo de agitação. A Figura 11 mostra os resultados obtidos com concentrações normalizadas para os intervalos de agitação de 2, 5, 10 e 20 minutos. O tempo de cinco minutos mostrou-se o ideal para cinco dos seis analitos com resultados significativos e, por isso, foi selecionado.

Figura 11: Resultados em concentração normalizada após a otimização do tempo de agitação do sistema dentro os intervalos de 2, 5, 10 e 20 minutos. Utilizou-se 2,0 g de borra, 10,0 mL de solução polimérica já na concentração otimizada de 0,005% (m v⁻¹). Aqui, os resultados para Cd e La ficaram abaixo do LOQ e, por isso, não são representados no gráfico.

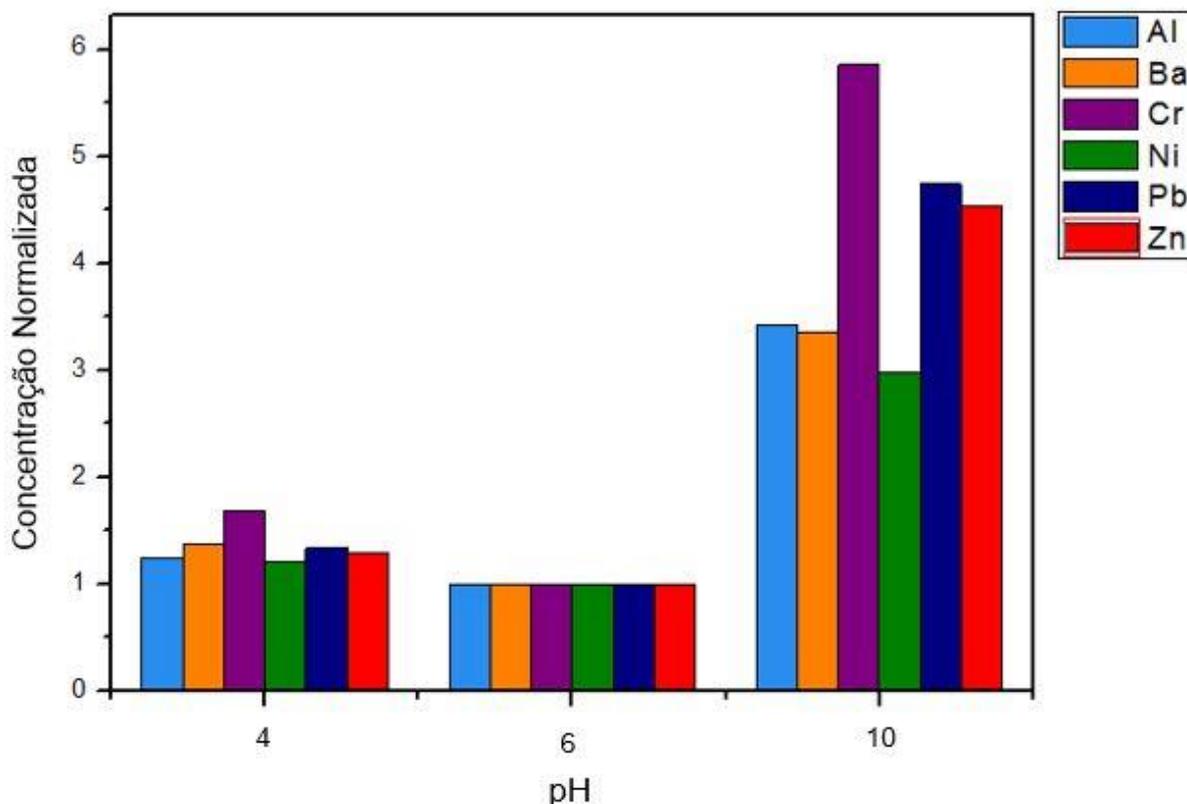


O tempo de agitação de dois minutos possivelmente não é apropriado por ser um intervalo muito pequeno, não sendo suficiente para a formação dos flocos. Tempos acima de cinco minutos podem mostrar-se como uma agitação excessiva, levando a quebra dos flocos que podem ter se formado com êxito em tempos menores.

5.1.4 Otimização do pH

Avaliar este parâmetro é importante, pois em pH's diferentes tanto o polímero como a borra a ser tratada podem ter características alteradas como suas superfícies elétricas, diminuição da hidrofobicidade dos sólidos ou ainda a liberação de tensoativos naturais presentes no resíduo.⁴² A figura 12 mostra os resultados obtidos.

Figura 12: Para o estudo do pH do meio foram necessárias soluções poliméricas em diferentes pH's, iniciando com o pH não modificado da solução polimérica em torno de 6, acidificando uma segunda solução até pH 4 e uma terceira com pH 10. Os resultados demonstrados apresentam a concentração normalizada. Novamente, os resultados para Cd e La ficaram abaixo do LOQ e, por isso, não são representados no gráfico.



Como mostra a figura 10, o pH em torno de 6 que a solução polimérica apresenta mostrou-se adequado para todos os elementos monitorados. As características do resíduo podem estar relacionadas a isto, pois algumas das partículas sólidas que estão presentes em borras oleosas possuem uma superfície carregada negativamente e formam suspensões instáveis em pH's relativamente ácidos, o que as leva a coagulação.¹⁸ Todavia, a acidez do meio não deve ser muito intensificada, pois pode acarretar em alteração da conformação das macromoléculas comprometendo sua atuação no tratamento do resíduo. Este é um fator relevante para moléculas aniônicas como poliacrilamidas de alta massa molecular que podem enrolar-se em meios ácidos devido a não ionização dos grupos carboxílicos. Já em pH's alcalinos há um aumento na carga do polímero que leva a uma expansão da

cadeia polimérica por mútua repulsão entre segmentos carregados negativamente. Aqui também as características do resíduo são relevantes, pois a presença de argilas pode levar a formação de suspensões estáveis as quais polímeros de alta massa molecular não são suficientes para desestabilizar.¹⁸

5.2 Aplicação Analítica

Concluída a otimização experimental, foi então verificada a eficiência de atuação do polímero. Para melhor observar a efetividade do tratamento, têm-se na Tabela 4 a comparação entre a concentração dos analitos monitorados na borra oleosa pura, no tratamento desta borra com água e no tratamento com polímero.

Tabela 4: Comparação das concentrações obtidas por ICP-MS para cada um dos analitos em diferentes condições: na borra oleosa pura, no tratamento com água e no tratamento polimérico. Solução de PH-6150A 0,005% (m v⁻¹), 5 minutos de agitação e pH 6 sendo todos os experimentos realizados em triplicata.

Analitos	Concentração (mg kg ⁻¹)			Retenção (%)
	Apenas Borra	Borra + Água	Borra + Polímero	
Al	3,48x10 ³	5,57	1,15	79,41
Ba	2,39x10 ²	1,15x10 ⁻¹	2,77x10 ⁻²	75,97
Cd	3,72x10 ⁻¹	3,39x10 ⁻³	<2,75x10 ⁻⁴	70,59
Cr	1,75x10 ²	1,46x10 ⁻¹	<2,05x10 ⁻²	86,43
La	2,31x10 ²	8,56x10 ⁻¹	<2,43x10 ⁻²	97,42
Ni	3,58x10 ²	8,35x10 ⁻²	2,39x10 ⁻²	71,41
Pb	2,60x10 ²	1,83x10 ⁻¹	3,72x10 ⁻²	79,71
Zn	8,23x10 ²	1,31	2,41x10 ⁻¹	81,67

* Resultados representam a concentração média (n=3), desvio padrão das concentrações < 10%.

Pode-se observar uma concentração muito alta de todos os analitos na borra oleosa pura, o que confirma sua toxicidade já mencionada. Um procedimento com adição de água ao invés de polímero foi feito para avaliar quanto desses analitos migrariam para a solução aquosa, podendo assim comparar os resultados com aqueles de amostras que passariam por tratamento polimérico. Para melhor avaliação da efetividade do tratamento, fez-se o cálculo do percentual de retenção seguindo a Equação 1.

Equação 1: Equação utilizada para o cálculo do percentual de retenção.

$$\left| \left(\frac{\text{Concentração tratamento polimérico}}{\text{Concentração adição água}} \times 100 \right) - 100 \right| = \text{Percentual de retenção}$$

Através do percentual de retenção (Tabela 4) constatou-se que a presença do polímero é eficaz para a retenção significativa de elementos potencialmente tóxicos.

5.2.1 Aplicação em diferentes borras

Buscando saber se o tratamento com PH-6150A também seria efetivo a borras oleosas com características diferentes daquela utilizada anteriormente, aplicou-se o procedimento nas condições ótimas em diferentes amostras de borras. A Tabela 5 mostra os resultados obtidos para as borras A, B e C ao realizar os testes utilizando apenas água e aplicando o tratamento polimérico.

- 1 **Tabela 5:** Concentrações obtidas para cada um dos analitos monitorados em diferentes borras. Para avaliação do potencial de
 2 retenção comparou-se a concentração obtida após o tratamento com apenas água e a concentração obtida após o tratamento
 3 polimérico.

Analitos	Borra A			Borra B			Borra C		
	Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)			Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)		
	Água	Polímero	Retenção (%)	Água	Polímero	Retenção (%)	Água	Polímero	Retenção (%)
Al	5575,28	5649,13	-1,32	260,05	136,67	47,44	26,53	11,72	55,84
Ba	16,02	5,07	68,32	3,90	2,86	26,60	2,25	1,70	24,59
Cd	4,92	5,57	-13,20	0,16	0,17	-11,00	0,04	0,13	-221,95
Cr	21,05	4,61	78,12	5,26	11,15	-111,93	3,92	2,13	45,78
La	600,27	620,28	-3,33	23,00	2,88	87,48	0,38	0,24	36,86
Ni	2576,45	2342,85	9,07	4,05	2,78	31,37	1,13	0,55	51,24
Pb	27,10	9,07	66,52	59,89	46,06	23,09	25,85	12,42	51,93
Zn	12060,71	10776,24	10,65	134,41	164,65	-22,50	56,23	29,33	47,84

- 4 * Resultados representam a concentração média (n=3), desvio padrão das concentrações < 10%.

1 Ao observar a tabela é possível perceber que o tratamento em questão não
2 mostrou-se tão adequado às borras com características diferentes daquela que serviu
3 de base para a elaboração do tratamento. Este fato corrobora com as informações da
4 literatura⁸ de que, por serem amostras complexas e muito heterogêneas, é difícil
5 elaborar um método de tratamento que seja compatível com borras de todas as
6 características.

7 Dentre as borras analisadas, a borra C foi a de resultado mais satisfatório para
8 retenção dos analitos na fase orgânica, apenas não sendo efetiva para reter cádmio.
9 Apesar de não ter percentuais de retenção tão altos quanto a borra principal, seus
10 resultados ainda assim mostram uma atenuação da concentração dos elementos
11 potencialmente tóxicos. Uma possível explicação para isto é o fato de esta ser a borra
12 mais semelhante a borra principal.

13 Já a borra A que era a de características mais distintas, não apresentou um
14 tratamento efetivo para três analitos e teve os menores percentuais de retenção. Na
15 borra B, apesar do tratamento também não ser efetivo para três analitos, há um
16 percentual de retenção significativo para lantânio e intermediário para os demais
17 elementos.

18 **5.2.2 Estabilidade**

19 O tratamento utilizando a solução polimérica mostrou-se adequado à borra que
20 baseou o estudo; entretanto, nenhum resultado indicou se este tratamento seria
21 efetivo com o tempo. Para tanto, fez-se o estudo de estabilidade e seus resultados
22 são demonstrados nas tabelas 6 e 7.

1 **Tabela 6:** Aplicou-se o tratamento em maior escala para que possibilitasse a coleta de diversas frações de 5,0 mL nos intervalos de
 2 10 minutos, 1 dia, 4 dias, 7 dias, 15 dias e 30 dias após a aplicação do tratamento polimérico. As concentrações encontradas para
 3 cada analito após estes períodos são aqui demonstradas, com exceção de Cd, Cr e La que ficaram abaixo do LOQ de 0,3, 21 e 24
 4 $\mu\text{g kg}^{-1}$, respectivamente.

Analito	Concentração ($\mu\text{g kg}^{-1}$)					
	10 min	1 dia	4 dias	7 dias	15 dias	30 dias
Al	189,12 \pm 24,45	81,76 \pm 15,78	51,47 \pm 6,05	37,43 \pm 11,76	<2,98x10 ⁻²	<2,98x10 ⁻²
Ba	22,24 \pm 2,60	6,75 \pm 1,24	4,15 \pm 0,11	3,87 \pm 0,59	3,19 \pm 0,51	2,20 \pm 0,24
Ni	14,60 \pm 1,54	3,33 \pm 0,52	1,82 \pm 0,05	1,39 \pm 0,19	<1,20x10 ⁻³	<1,20x10 ⁻³
Pb	27,05 \pm 3,01	5,54 \pm 0,66	3,76 \pm 0,56	3,30 \pm 0,83	1,74 \pm 0,54	<LOQ
Zn	264,69 \pm 37,51	77,12 \pm 16,93	38,90 \pm 2,52	29,14 \pm 8,77	<2,57x10 ⁻²	<2,57x10 ⁻²

5

6 **Tabela 7:** Percentuais de retenção dos intervalos de repouso utilizados no experimento de estabilidade.

Analito	Percentual de retenção					
	10 min	1 dia	4 dias	7 dias	15 dias	30 dias
Al	96,60	98,53	99,08	99,33	99,47	99,83
Ba	80,73	94,15	96,40	96,64	97,24	98,10
Ni	82,52	96,01	97,81	98,34	99,01	99,78
Pb	85,26	96,98	97,95	98,20	99,05	99,75
Zn	79,88	94,14	97,04	97,78	98,57	99,61

7

1 É possível observar que a concentração dos analitos diminui com o tempo,
2 indicando que o polímero continua atuando no resíduo. Considerando que este
3 tratamento polimérico pode fazer parte de um processo maior de tratamento de
4 resíduos aplicado industrialmente, logo após a aplicação do tratamento polimérico já
5 observa-se percentuais de retenção satisfatórios para dar continuidade ao tratamento
6 da fase aquosa do resíduo. Entretanto, aguardar pelo menos um dia é interessante,
7 pois entre as coletas de dez minutos e um dia temos um aumento de mais de 10% de
8 retenção para a maior parte dos elementos.

9 **5.3 Confiabilidade dos resultados**

10 Para atestar a confiabilidade dos resultados dois principais parâmetros foram
11 utilizados: a checagem do ICP-MS por meio da *Daily Performance* e testes de
12 recuperação. A *Daily Performance* é uma checagem do equipamento em que as
13 contagens de analitos de massas baixas, intermediárias e altas são monitoradas, além
14 da avaliação de íons de dupla carga e óxidos possivelmente formados é realizada a
15 fim de averiguar suas condições operacionais. Com todos os parâmetros avaliados
16 dentro dos limites estabelecidos pelo fabricante têm-se o indicativo de que o aparelho
17 está em boas condições de funcionamento e que a análise pode ser executada.

18 Dentre os procedimentos utilizados para examinar a exatidão de métodos
19 analíticos destacam-se a comparação de métodos, materiais de referência e testes de
20 recuperação.⁴⁵ O teste de recuperação consiste em adicionar uma quantidade
21 conhecida do analito de interesse na solução a ser analisada e, desta forma, a
22 quantidade recuperada ao fim da análise deve ser condizente com aquela
23 anteriormente adicionada. Para este trabalho optou-se por realizar um ensaio de
24 recuperação apenas para os analitos com limites de quantificação mais baixos. Esta
25 decisão foi baseada na recomendação de que em análises de resíduos as adições
26 sejam de 1 a 10 vezes o valor do limite de quantificação.⁴⁵ Assim, ao selecionar os
27 analitos, aqueles que demandariam uma grande quantidade de padrão a ser
28 adicionado foram desconsiderados.

29 Desse modo, o teste foi realizado na borra A para os analitos Ba, Cd, Cr e Pb.
30 Duas adições foram efetuadas, sendo estas nas concentrações de 10 e 50 µg L⁻¹.

31

32

1 **Tabela 8:** Resultados do teste de recuperação realizado para os elementos Ba, Cd,
2 Cr e Pb em amostra de borra A.

Analito	Recuperação para adição de 10 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (%)	Recuperação para adição de 50 $\mu\text{g kg}^{-1}$ (%)
Ba	101,42	99,70
Cd	101,26	92,74
Cr	126,88	104,35
Pb	98,54	98,47

3

4 Segundo Ribani *et al* (2004), as porcentagens de recuperação esperadas para
5 amostras complexas, onde se enquadram as borras oleosas, estão na faixa de 50 a
6 120%.⁴² A Tabela 8 mostra que as porcentagens de recuperação se encontram dentro
7 desta faixa, indicando, assim, a exatidão do método.

8 **6 CONCLUSÃO**

9 O tratamento de resíduo oleoso avaliado mostrou-se efetivo para a borra em
10 estudo, sendo utilizado o polímero PH-6150A dentre aqueles disponibilizados
11 inicialmente por apresentar, majoritariamente, melhor retenção. Dentre os parâmetros
12 otimizados, a concentração de 0,005% (m v^{-1}) foi a ideal, retendo significativamente a
13 maioria dos analitos de interesse. O tempo de agitação adequado foi de cinco minutos,
14 possibilitando contato entre resíduo e polímero suficiente para que a floculação
15 ocorresse sem a quebra indesejada de flocos. Já o pH não necessitou ser ajustado,
16 visto que no pH natural do polímero favoreceu a floculação. Nestas condições ótimas
17 o percentual médio de remoção dos analitos foi de 80,3%, diminuindo, assim, o
18 potencial tóxico deste resíduo.

19 A aplicação deste tratamento em borras oleosas com características distintas
20 da borra inicial não mostrou percentuais de retenção tão satisfatórios, corroborando
21 com os demais estudos de que a elaboração de um método para tratar toda esta
22 classe de resíduos tão heterogênea é ainda um grande desafio. Já o estudo da
23 estabilidade também apresentou resultados satisfatórios. A partir da aplicação do
24 tratamento sua efetividade aumentou no período monitorado, indicando que o
25 polímero continuou atuando no resíduo. Em um dia após o tratamento polimérico
26 todos os analitos indicavam uma retenção acima de 90%.

1 Os testes de identificação do polímero utilizado confirmaram que este trata-se
2 de uma poliacrilamida com modificação estrutural; entretanto, não foi possível
3 assegurar qual era esta modificação. Para estudos futuros, uma caracterização mais
4 completa deste polímero pode ser realizada buscando elucidar sua estrutura completa
5 e, assim, possibilitando discussões acerca das interações polímero-resíduo.

6 **7 REFERÊNCIAS**

- 7 ¹SPEIGHT, James G. **The chemistry and technology of petroleum**. 4 ed., Boca
8 Raton: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2006.
- 9 ²ALMEIDA, Jorge. **Introdução à Indústria do Petróleo**. PETROBRAS – Petróleo
10 Brasileiro S.A. Rio Grande, 2006.
- 11 ³PREDA, W. N.; FILHO, M. Q. DE A.; BORBA, G. L. Características gerais dos projetos
12 de injeção de água nos reservatórios produtores de petróleo da formação açu na Bacia
13 Potiguar. **Águas Subterrâneas**, p. 1–16, 2008.
- 14 ⁴BRAGA, F. S. et al. Encapsulamento: uma alternativa para o tratamento e destinação
15 final de resíduos oleosos – um enfoque ambiental (estudos preliminares). **VI Simpósio**
16 **Ítalo Brasileiro de Engenharia Sanitária e Ambiental**. Vitória, 2002.
- 17 ⁵AGUELMOUS, A. et al. Petroleum sludge bioremediation and its toxicity removal by
18 landfill in gunder semi-arid conditions. **Ecotoxicology and Environmental Safety**,
19 166, 482–487, 2018.
- 20 ⁶LIU, W. et al. Isolation, identification and characterization of *Bacillus*
21 *amyloliquefaciens* BZ-6, a bacterial isolate for enhancing oil recovery from oily sludge.
22 **Chemosphere**, 87, 1105–1110, 2012.
- 23 ⁷CAMERA, A. S. et al. Total Mercury Determination in Petroleum Green Coke and Oily
24 Sludge Samples by Cold Vapor Atomic Fluorescence Spectrometry. **J. Braz. Chem.**
25 **Soc.**, Vol. 26, No. 10, 2116-2124, 2015.
- 26 ⁸HU, G.; LI, J.; ZENG, G. Recent development in the treatment of oily sludge from
27 petroleum industry: A review. **Journal of Hazardous Materials**, 261, 470– 490, 2013.
- 28 ⁹MARIANO, J. B. **Impactos ambientais do refino de petróleo**. Rio de Janeiro:
29 Interciência, 2005.
- 30 ¹⁰BRASIL. Resolução CONAMA n°357, de 17 de março de 2005. Disponível em: <
31 http://pnqa.ana.gov.br/Publicacao/RESOLUCAO_CONAMA_n_357.pdf>. Acessado
32 em: 11 nov. 2018.
- 33 ¹¹ABNT. NBR 9800 - Critérios para lançamento de efluentes líquidos industriais no

- 1 sistema coletos público de esgoto sanitário. Publicada em 30 de abril de 1987.
- 2 ¹²EGAZAR'YANTS, S. V. et al. Oil Sludge Treatment Processes. **Chemistry and**
3 **Technology of Fuels and Oils**, Vol. 51, No.5, November, 2015.
- 4 ¹³JINSHENG, Z.; MINGHUA, Z. Perspectives on recent development in oily sludge
5 treatment. **Oxidation Communications**. 38, No 4, 1813–1822, 2015.
- 6 ¹⁴JIN, Y. et al. Oil Recovery from Oil Sludge through Combined Ultrasound and
7 Thermochemical Cleaning Treatment. **Industrial & Engineering Chemistry**
8 **Research**, 51, 9213–9217, 2012.
- 9 ¹⁵WILES, C. C. A review of solidification/stabilization technology. **Journal of**
10 **Hazardous Materials**, 14, 5-21, 1987.
- 11 ¹⁶OLIVEIRA, D. M. **Aplicação da técnica de solidificação/estabilização para**
12 **resíduos oleosos da indústria petrolífera, utilizando solo argiloso e bentonita.**
13 2003. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) - Departamento de
14 Engenharia Sanitária e Ambiental, Universidade Federal de Santa Catarina, SC.
- 15 ¹⁷HOGG, R. Flocculation and dewatering. **International Journal of Mineral**
16 **Processing**, v. 58, n. 1–4, p. 223–236, 2000.
- 17 ¹⁸SWORSKA, A.; LASKOWSKI, J. S.; CYMERMAN, G. Flocculation of the Syncrude
18 fine tailings Part I. Effect of pH, polymer dosage and Mg²⁺ and Ca²⁺ cations. **Int. J.**
19 **Miner. Process.** 60, 143–152, 2000.
- 20 ¹⁹CANEVAROLO JR, S. V. **Ciência dos Polímeros: um texto básico para**
21 **tecnólogos e engenheiros**. 2ª ed., São Paulo: Artliber Editora, 2002.
- 22 ²⁰PIATTI, T. M. **Plásticos: características, usos, produção e impactos ambientais.**
23 Maceió: EDUFAL, 2005.
- 24 ²¹SOARES, J. B. P.; MOTTA, F. L. Using Polymer Reaction Engineering Principles to
25 Help the Environment: The Case of the Canadian Oil Sands Tailings. **J. Braz. Chem.**
26 **Soc.**, Vol. 00, No. 00, 1-10, 2018.
- 27 ²²BOLTO, B.; GREGORY, J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water*
28 *research*, v. 41, n. 11, p. 2301–24, 2007.
- 29 ²³BEAUCHEMIN, D. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. **Analytical**
30 **Chemistry**, 78, 4111-4136, 2006.
- 31 ²⁴PerkinElmer, Inc. **The 30-Minute Guide to ICP-MS**. Waltham, MA 02451 USA.
- 32 ²⁵Agilent Technologies, Inc. **ICP-MS Inductively Coupled Plasma Mass**
33 **Spectrometry - A Primer**. 2005.
- 34 ²⁶CARVALHO JÚNIOR, R. M. **Desenvolvimento e validação de métodos analíticos**

- 1 para determinação de elementos traço em amostras de solo e plantas de
2 girassol utilizando espectrometria de massa com plasma indutivamente
3 acoplado. 2016. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química,
4 Universidade Federal de Santa Catarina, SC.
- 5 ²⁷SKOOG, A.D.; WEST, D.M.; HOLLER, F.G., CROUCH, R.S. **Fundamentos de**
6 **Química Analítica**. Thonson, Learning, 2006, tradução da 8ª ed. norte americana.
- 7 ²⁸LIU, X.; HE, M.; CHEN, B.; HU, B. Monolithic capillary microextraction combined with
8 ICP-MS for the determination of TiO₂ NPs in environmental water samples. **Talanta**,
9 v. 197, n. January, p. 334–340, 2019. Elsevier B.V.
- 10 ²⁹KUZNETSOVA, O. V.; BURMII, Z. P.; ORLOVA, T. V.; SEVASTYANOV, V. S.;
11 TIMERBAEV, A. R. Quantification of the diagenesis-designating metals in sediments
12 by ICP-MS: Comparison of different sample preparation methods. **Talanta**, v. 200, n.
13 March, p. 468–471, 2019. Elsevier B.V.
- 14 ³⁰YAN, X.; DAI, S.; GRAHAM, I. T.; et al. Determination of Eu concentrations in coal,
15 fly ash and sedimentary rocks using a cation exchange resin and inductively coupled
16 plasma mass spectrometry (ICP-MS). **International Journal of Coal Geology**, v. 191,
17 n. January, p. 152–156, 2018. Elsevier B.V.
- 18 ³¹LO DICO, G. M.; GALVANO, F.; DUGO, G.; et al. Toxic metal levels in cocoa powder
19 and chocolate by ICP-MS method after microwave-assisted digestion. **Food**
20 **Chemistry**, v. 245, n. November 2017, p. 1163–1168, 2018. Elsevier B.V.
- 21 ³²DELVIGNE, C.; ANGELETTI, B.; GUIHOU, A.; BASILE-DOELSCH, I.; MEUNIER, J.
22 D. Reliable Determination of Ge in Solid Environmental Samples Using a Chemical
23 Preparation Procedure Developed for Si Isotopes and ICP-MS Analysis.
24 **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 42, n. 1, p. 139–149, 2018.
- 25 ³³SUEOKA, Y.; SAKAKIBARA, M.; SANO, S.; YAMAMOTO, Y. A New Method of
26 Environmental Assessment and Monitoring of Cu, Zn, As, and Pb Pollution in Surface
27 Soil Using Terricolous Fruticose Lichens. **Environments**, v. 3, n. 4, p. 35, 2016.
- 28 ³⁴HOANG, Q. D.; KUNIHIRO, T.; SAKAGUCHI, C.; et al. Determination of Abundances
29 of Fifty-Two Elements in Natural Waters by ICP-MS with Freeze-Drying Pre-
30 concentration. **Geostandards and Geoanalytical Research**, v. 43, n. 1, p. 147–161,
31 2019.
- 32 ³⁵JACKSON, S. L.; SPENCE, J.; JANSSEN, D. J.; ROSS, A. R. S.; CULLEN, J. T.
33 Determination of Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd and Pb in seawater using offline extraction
34 and triple quadrupole ICP-MS/MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v.

- 1 33, n. 2, p. 304–313, 2018. Royal Society of Chemistry.
- 2 ³⁶SMART - Servier Medical Art. Disponível em: <smart.servier.com>.
- 3 ³⁷UNIVERSITY OF ALBERTA. *Table of Isotopic Masses and Natural Abundances*.
4 Faculty of Science. Disponível em:
5 <https://www.chem.ualberta.ca/~massspec/atomic_mass_abund.pdf>. Acessado em:
6 13 jun. 2019.
- 7 ³⁸DEBACHER, N. A.; SPINELLI, A.; NASCIMENTO, M. G. **Manual de Segurança do**
8 **Departamento de Química da UFSC**. Florianópolis, 2008.
- 9 ³⁹Universidade Federal de Santa Catarina - *Gestão de Resíduos Sólidos*. Disponível
10 em: <<http://gestaoderesiduos.ufsc.br/risco-quimico/>>. Acesso em: 12 set. 2018.
- 11 ⁴⁰Veolia Water Technologies South Africa. *Standard Products Catalogue*.
12 Modderfontein, Gauteng, África do Sul. Disponível em:
13 <[http://www.veoliawatertechnologies.co.za/vwst-](http://www.veoliawatertechnologies.co.za/vwst-southafrica/ressources/files/1/57325-170412_Catalogue_Africa_EN_BD.pdf)
14 [southafrica/ressources/files/1/57325-170412_Catalogue_Africa_EN_BD.pdf](http://www.veoliawatertechnologies.co.za/vwst-southafrica/ressources/files/1/57325-170412_Catalogue_Africa_EN_BD.pdf)>.
- 15 ⁴¹PAVIA, Donald L. *et al. Introdução à Espectroscopia*. 4. ed. São Paulo: Cengage
16 Learning, 2010.
- 17 ⁴²XU, L.; CHE, L.; ZHENG, J.; et al. Synthesis and thermal degradation property study
18 of N-vinylpyrrolidone and acrylamide copolymer. **RSC Advances**, v. 4, n. 63, p.
19 33269–33278, 2014. Royal Society of Chemistry.
- 20 ⁴³SOARES, M. C. F. **Fluidos aquosos baseados em poliacrilamida e nanotubos**
21 **de carbono**. 2011. Dissertação (Mestrado em Química) - Departamento de Química,
22 Instituto de ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, MG.
- 23 ⁴⁴KLEIN, C.; HARBOTTLE, D.; ALAGHA, L.; XU, Z. Impact of Fugitive Bitumen on
24 Polymer-Based Flocculation of Mature Fine Tailings. **The Canadian Journal of**
25 **Chemical Engineering**. Vol. 31, p. 1427 - 1432, 2013.
- 26 ⁴⁵RIBANI, M. et al. Validação em Métodos Cromatográficos e Eletroforéticos. **Química**
27 **Nova**, Vol. 27, No. 5, 771-780, 2004.