



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

MARIANE PIMENTEL FELIX DA SILVA

**DETERMINAÇÃO DE Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn EM AMOSTRAS DE
PETRÓLEO PROVENIENTES DO DERRAMAMENTO NO LITORAL DE
PERNAMBUCO**

Recife

2022

MARIANE PIMENTEL FELIX DA SILVA

**DETERMINAÇÃO DE Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn EM AMOSTRAS DE
PETRÓLEO PROVENIENTES DO DERRAMAMENTO NO LITORAL DE
PERNAMBUCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Orientadora: Prof^a. Dra. Ana Paula Silveira Paim.

Recife

2022

Catálogo na fonte
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

S586d Silva, Mariane Pimentel Felix da

Determinação de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em amostras de petróleo provenientes do derramamento no litoral de Pernambuco / Mariane Pimentel Felix da Silva. – 2022.

76 f.: il., fig., tab.

Orientadora: Ana Paula Silveira Paim.

Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Química, Recife, 2022.

Inclui referências.

1. Química analítica. 2. Petróleo. 3. Derramamento. 4. Pernambuco. I. Paim, Ana Paula Silveira (orientadora). II. Título.

543

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2023 - 69

MARIANE PIMENTEL FELIX DA SILVA

**DETERMINAÇÃO DE Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn EM AMOSTRAS DE
PETRÓLEO PROVENIENTES DO DERRAMAMENTO NO LITORAL DE
PERNAMBUCO**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Química. Área de concentração: Química Analítica.

Aprovada em: 30/08/2022

BANCA EXAMINADORA

Profa. Ana Paula Silveira Paim (Orientadora)

Universidade Federal de Pernambuco

Prof. José Licarion Pinto Segundo Neto

Universidade do Estado do Rio de Janeiro

Profa. Maria José de Filgueiras Gomes

Universidade Federal Rural de Pernambuco

Dedico este trabalho a Deus, ao meu marido, ao meu filho e aos meus familiares, em especial meus pais e minha avó. É por vocês e sem vocês nada disso seria possível.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus, a Ele toda honra e glória pois Ele foi quem guiou meus passos e cuidou de mim durante todo esse processo, me permitindo chegar até aqui.

Ao meu marido Roberto Santos, que lutou junto comigo em todos os momentos, me ajudou e me fez prosseguir mesmo quando eu acreditava não ser possível, que me ajudou a levantar todas as vezes em que pensei em desistir. Te amo muito meu bem.

Ao meu filho, minha maior motivação. Tudo é por você meu amor, meu melhor presente, eu te amo com todas as minhas forças.

À toda a minha família, em especial meus pais Maria e Xenildo, minha avó Ivanice, minha irmã Marília, minhas tias Maria de Jesus e Vera Lúcia, e o meu primo José Carlos Junior, pessoas que são meus exemplos e que sempre estiveram comigo, me dando todo o suporte necessários para vencer esta batalha. À minha família do Ceará, presente que Deus me deu, por todo o apoio, por também serem o combustível que me ajuda a continuar na estrada. Aos meus sogros, Loide e Celso, meu cunhado e sua esposa, Celso Júnior e Cirleide, por todo o apoio.

Aos meus amigos, em especial Milllena, Vanderley, Flávia, Rafael, Ediel, Renata, Igor, Stella, Amanda, David, Eleale, Danilo e Jéssica, que sempre me motivaram durante todo o processo. À Julieth, Briyite, Fernanda e João, amigos que ganhei na academia e que me apoiaram muito durante toda a caminhada. Agradeço também a Amanda e Abinoan, que me auxiliaram muito durante a pesquisa. À Profa. Dra. Ana Paula Silveira Paim, pelo acolhimento e cuidado, por me orientar de maneira excepcional, pela paciência e pela leveza que traz em sua forma de ensinar.

Ao Prof. Dr. José Licarion Pinto Segundo Neto, pelos ensinamentos passados e pela disponibilidade ao longo do mestrado, por apresentar em suas aulas uma área de conhecimento tão promissora, interessante e aplicável.

Ao programa de Pós-graduação em Química da Universidade Federal de Pernambuco, à Central Analítica da UFPE (DQF) e ao Laboratório de Espectroanalítica Aplicada (LEA-DQF), por todo o amparo instrumental concedido.

Ao Departamento de Ciências Farmacêuticas (DCFar) da UFPE, pela realização da análise de DLS.

RESUMO

O petróleo é uma das principais fontes energéticas do mundo, composto majoritariamente por hidrocarbonetos variados. Os metais se fazem presente nesta mistura em menores concentrações. Acidentes com derramamento de óleo resultam em desastres ambientais que geram danos à fauna e à flora atingidos, assim como à comunidade que vive próximo às regiões atendidas. Um preparo de amostras adequado é fundamental para a detecção dos teores de tais elementos no óleo. O preparo de amostras por digestão ácida assistida por radiação micro-ondas têm sido uma excelente solução nesses casos, pois tal técnica prepara a amostra para inserção em outros instrumentos, como o ICP OES, com o qual é possível quantificar os elementos presentes nas amostras analisadas, o que possibilita avaliar o significado da concentração de analitos presente na amostra. Para aplicar com eficácia tais métodos, um planejamento experimental é muito importante, pois ele define o procedimento que cada amostra deve ser submetida. Conhecer o tamanho das partículas que compõem uma amostra também ajuda a identificar os fatores que podem ter interferido nos resultados obtidos. Os métodos aplicados devem ser devidamente validados para que os resultados se considerem confiáveis. Sendo assim, este trabalho visa avaliar o método de digestão do óleo coletado em regiões de derramamentos a fim de quantificar os níveis dos metais Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V e Zn, presentes nas amostras. A melhor condição foi definida através de um planejamento de experimentos do tipo 2^3 , os resultados foram avaliados visualmente e por superfície de resposta para a obtenção da melhor condição de digestão. A condição ótima estabelecida consistiu no uso de 50 mg de amostra, 5 mL de HNO_3 concentrado e 3 mL de H_2O_2 30% (v/v). Aplicando esta condição em 16 amostras de óleo, observou-se que 14 amostras apresentaram indícios de digestão completa, o que mostra um bom desempenho da condição escolhida. Na determinação elementar, Cd, Cu e Pb não foram detectados em teores acima do LD, que foram de 5,14 mg/kg, 3,80 mg/kg e 7,48 mg/kg, respectivamente. Co foi encontrado em apenas três amostras, variando de 0,450 até 0,912 mg/kg e uma amostra para o Zn na concentração de 42,8 mg/kg. Já o Fe foi detectado em todas as amostras, variando de 214 a 11680 mg/kg. O teor de Ni variou de 3,02 a 38,3 mg/kg nas amostras encontradas. Já o Mn variou de 9,59 à 112 ($\pm 1,04$) mg/kg. Os testes de adição e recuperação verificaram a exatidão do método para a determinação dos metais estudados neste trabalho, o percentual de recuperação variou de 74,5 até 126 %.

Palavras-chave: derramamento; digestão; ICP OES; litoral sul; metais; óleo.

ABSTRACT

Oil is one of the main energy sources in the world, composed mostly of various hydrocarbons. The metals appear in this mixture in minor categories. Accidents with oil spills result in environmental disasters that cause damage to the fauna and flora affected, as well as to the community that lives close to the regions served. Proper sample preparation is essential for detecting the levels of such elements in oil. Sample preparation by acid digestion assisted by microwave radiation has been an excellent solution in these cases, as this technique prepares the sample for insertion into other instruments, such as the ICP OES, with which it is possible to quantify the elements present in the hidden, which makes it possible to evaluate the meaning of the concentration of analytes present in the sample. To effectively apply such methods, an experimental design is very important, as it defines the procedure that each sample must be maintained. Knowing the size of the particles that make up a sample also helps to identify the factors that may have interfered with the results obtained. The applied methods must be duly validated for the results to be considered motivated. Therefore, this work aims to evaluate the method of digestion of oil collected in spill regions in order to quantify the levels of metals Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, V and Zn, present in the samples. The best condition was defined through a type 2^3 experiment design, the results were evaluated visually and by response surface to obtain the best digestion condition. The optimal condition established consisted of using 50 mg of sample, 5 mL of concentrated HNO_3 and 3 mL of 30% H_2O_2 (v/v). Applying this condition to 16 samples of oil, it was observed that 14 showed examples of complete digestion, which shows a good performance of the chosen condition. In elemental engineering, Cd, Cu and Pb were not detected at levels above the LD, which were 5.14 mg/kg, 3.80 mg/kg and 7.48 mg/kg, respectively. Co was found in only three samples, ranging from 0.450 to 0.912 mg/kg and one sample for Zn at a concentration of 42.8 mg/kg. Fe was detected in all samples, ranging from 214 to 11680 mg/kg. The Ni content ranged from 3.02 to 38.3 mg/kg in the samples found. Mn ranged from 9.59 to 112 (± 1.04) mg/kg. The addition and recovery tests verified the accuracy of the method for investigating the metals considered in this work, the recovery percentage ranged from 74.5 to 126%.

Keywords: spill; digestive; ICP OES; South coast; metals; oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 -	Relação entre o tipo de processo e o intervalo de tempo para ocorrerem as etapas de transformação do petróleo no mar.....	23
Figura 2 -	Amostras de óleo decompostas através dos testes 1 (condições de 1 a 5) e 2 (condições de 6 a 9).....	49
Figura 3 -	Amostras de óleo digeridas a partir do planejamento de experimento mostrado na Tabela X. Ensaio de 1 a 9, com variação de: massa de amostra (0,05; 0,075 e 0,10 g), concentração de HNO_3 (8,34, 11,34 e 14,34 mol L ⁻¹) e volume de H_2O_2 (3, 4 e 5 mL).....	52
Figura 4 -	Amostras de óleo (1 a 16) digeridas com 5 mL de HNO_3 14,34 mol/L, 3 mL de H_2O_2 (30%) e 0,05 g de amostra.....	55
Figura 5 -	Gráfico de dispersão em linhas contínuas relacionando os teores de Fe, Mn e Ni nas amostras em estudo.....	59
Figura 6 -	Resultado da análise de DLS para as amostras de óleo a)1; b)2, c) 8 e d) 12.....	63

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 - Processos de transformação do Petróleo no mar.....	23
---	----

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 -	Classificação do óleo em °API.....	18
Tabela 2 -	Comprimentos de onda dos elementos analisados no ICP OES	41
Tabela 3 -	Condições operacionais do ICP OES.....	42
Tabela 4 -	Local de origem e identificação das amostras de óleo.....	43
Tabela 5 -	Potência, rampa, temperatura e tempo para a decomposição da amostra de óleo	44
Tabela 6 -	Concentração de HNO ₃ , volume de H ₂ O ₂ e massa de amostra empregados no teste 1 de decomposição da amostra de óleo	45
Tabela 7 -	Concentração de HNO ₃ , volume de H ₂ O ₂ e massa de amostra empregados no teste 2 de decomposição da amostra de óleo	45
Tabela 8 -	Matriz do planejamento fatorial completo aplicado à etapa de decomposição das amostras de óleo e respostas em % RCC	51
Tabela 9 -	Resultados de carbono dissolvido para os ensaios do planejamento	53
Tabela 10 -	Resultados de acidez residual para os ensaios do planejamento.....	54
Tabela 11 -	Teores de acidez, RCC e desvio padrão relativo dos ensaios realizados no planejamento	54
Tabela 12 -	Figuras de mérito do método analítico proposto para a quantificação de metais em amostras de óleo proveniente do derrame em 2019.....	56
Tabela 13 -	Composição multielementar das amostras de óleo, em mg/kg.....	57
Tabela 14 -	Comparação entre os teores, em mg/kg, de elementos encontrados nas amostras de Pernambuco e de trabalhos da literatura Poletti (2014) e Neves (2008)	61
Tabela 15 -	Resultados do teste de recuperação (%).....	62

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

°API	Forma de expressar a densidade relativa de um óleo ou derivado - American Petroleum Institute
ANP	Agência Nacional de Petróleo
B12	Vitamina Cianocobalamina
DLS	Dynamic Light Scattering - Espalhamento dinâmico da luz
DOE	Design of Experiments – Planejamento de experimentos
GO	Goiás
ICMBio	Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio)
ICP OES	Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry - Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente
LD	Limite de Detecção
LQ	Limite de Quantificação
MC ₀	Massa de Carbono Inicial
M _{Cr}	Massa de Carbono Residual
NA	Não Atende
PA	Para Análise
PC	Principal Component – Componente Principal
PCA	Principal Component Analyses – Análise de Componente Principal.
RCC	Residual Carbon Content - Teor de Carbono Residual
RobPCA	Robust Principal Component Analyses – Análise Robusta de Componente Principal.
TFM	Politetrafluoretileno quimicamente modificado

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	14
2	OBJETIVOS	17
2.1	OBJETIVO GERAL	17
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	18
3.1	PETRÓLEO	18
3.2	METAIS EM PETRÓLEO.....	19
3.3	DERRAMAMENTOS DE ÓLEO NO MAR.....	20
3.4	DERRAMAMENTO DE ÓLEO NO LITORAL DO NORDESTE	20
3.5	O COMPORTAMENTO DO ÓLEO DERRAMADO.....	22
3.6	CONSEQUÊNCIAS DO DERRAMAMENTO NAS REGIÕES ATINGIDAS.....	24
3.7	CARACTERÍSTICAS DOS METAIS ESTUDADOS	26
3.7.1	Cádmio.....	26
3.7.2	Chumbo.....	26
3.7.3	Cobalto.....	27
3.7.4	Cobre	28
3.7.5	Ferro.....	28
3.7.6	Manganês.....	29
3.7.7	Níquel.....	30
3.7.8	Zinco.....	31
3.8	PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS.....	32
3.9	PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL.....	33
3.10	DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS – DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIÇÃO MICRO- ONDAS.....	33
3.11	CARBONO REMANESCENTE (MCR).....	36
3.12	ACIDEZ RESIDUAL	37

3.13 DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLÁSMIA INDUTIVAMENTE ACOPLADO.....	38
3.14 ANÁLISE DE ESPALHAMENTO DINÂMICO DA LUZ - DLS	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	41
4.1 INSTRUMENTAÇÃO	41
4.2 MATERIAIS E REAGENTES	42
4.3 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS	43
4.4 TESTES INICIAIS E PREPARO DE AMOSTRAS	43
4.5 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DECOMPOSIÇÕES ÁCIDAS ASSISTIDAS POR RÁDIAÇÃO MICRO-ONDAS	45
4.6 TEOR DE CARBONO DISSOLVIDO.....	46
4.7 ACIDEZ RESIDUAL.....	46
4.8 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO	47
4.9 MÉTODO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO.....	47
4.10 MEDIDA DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS	47
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	49
5.1 TESTES INICIAIS	49
5.2 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DIGESTÕES ÁCIDAS ASSISTIDAS POR RÁDIAÇÃO MICRO-ONDA.....	50
5.3 CARBONO DISSOLVIDO.....	52
5.4 ACIDEZ RESIDUAL.....	53
5.5 PREPARO DE AMOSTRAS	55
5.6 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO	56
5.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS DAS AMOSTRAS: ICP OES.....	56
5.8 TESTES DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO	62
5.9 MEDIDA DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS	63
6 CONCLUSÃO.....	66
6.1 PERSPECTIVAS.....	67
REFERÊNCIAS.....	68

1 INTRODUÇÃO

O petróleo, cuja tradução literal é “óleo da pedra” (Do Latim Petrus Oleum), é uma mistura rica em hidrocarbonetos formada em reservatórios subterrâneos (SPEIGHT, 2001). Ele é uma das principais fontes energéticas para a sociedade, sendo a matriz energética mais consumida atualmente.

O petróleo é uma mistura com alta complexidade química, constituída principalmente por vários hidrocarbonetos, saturados e aromáticos, mas também é composto por resinas e asfaltenos, componentes que não fazem parte do grupo dos hidrocarbonetos (ZÍLIO, 2002).

Em menores quantidades, os metais são elementos encontrados no Petróleo, em concentrações que variam de acordo com a sua origem (SPEIGHT, 2001). Eles apresentam-se como compostos metalorgânicos e como sais inorgânicos dispersos no solo ou dissolvidos na água produzida do petróleo (SOUZA, 2003).

Os elementos vanádio e níquel estão presentes em compostos porfirínicos e/ou complexos organometálicos do petróleo. Cádmio, chumbo, cobalto, cobre, cromo, ferro, mercúrio e zinco, também se apresentam como complexos. Arsênio, antimônio, manganês e níquel podem existir como arsinas (AsH_3) e estibinas (SbS) de baixo peso molecular. O molibdênio e o germânio podem ser identificados como sais de ácidos carboxílicos (SOUZA, 2003).

Barbela (2014) determinou níquel e vanádio no petróleo por GFAAS, avaliando diferentes tratamentos prévios das amostras e obtendo resultados com um intervalo de confiança de 95% para os teores encontrados. Souza (2017) estudou a otimização de parâmetros para a determinação de metais pesados no petróleo por ICP OES após o preparo de amostras por digestão assistida por micro-ondas, de modo a determinar os níveis de Ca, Mg, Na e Sr nas amostras estudadas. Druzian (2016) realizou uma determinação simultânea dos metais Ba, Co, Fe, Mg, Mn, Ni e V, e também de S, por ICP-OES em resíduos de destilação de petróleo.

Os acidentes com derramamento de petróleo se tornaram um problema mundial ao longo da história. Acidentes como o do Golfo Pérsico (1983) e do Golfo do México (1979 e 2010) foram alguns dos diversos desastres ambientais que envolveram derrame de petróleo no oceano (BARBOSA, 2020).

O acidente mais recente ocorreu aqui no Brasil, em 2019, um dos maiores desastres ambientais do país, quando um grande derramamento de Petróleo aconteceu em mares e rios do país. Ao todo, foram localizados 1004 pontos atingidos no Nordeste e em alguns estados do Sudeste, dentre os quais 54 foram pontos em que as manchas de óleo alcançaram praias do litoral pernambucano (G1, 2020), que foi um dos estados que mais sofreu com esse acidente, onde, somente nos quatro primeiros dias após o aparecimento das manchas, mais de 50 toneladas de óleo foram retiradas das praias, ação que foi resultado de um esforço conjunto de cerca de 550 pessoas, entre colaboradores do estado e voluntários (MEIRELES, 2019).

O óleo, em termos macroscópicos, foi removido da área litorânea devido aos esforços conjuntos da população, do governo e da marinha. Porém, as micropartículas de petróleo, que não puderam ser retiradas, possibilitaram o contato ou ingestão de peixes e seres humanos, podendo causar doenças graves e fatais para todos (VIGGIANO, 2019).

Os metais estão dentre os elementos encontrados em mares e rios, em teores maiores, após a ocorrência de um derramamento de óleo. Considerando a variedade de substâncias que podem ser encontrados nestes ambientes aquáticos, são necessários cuidados especiais nos processos de preparação e introdução da amostra, para minimizar os variados tipos de interferências que potencialmente podem alterar os resultados das análises (SOUZA, 2017).

O preparo de amostras acontece com a finalidade de se obterem os resultados desejados a partir da alíquota previamente tratada. Uma das técnicas de preparo de amostra é a digestão ácida assistida por radiação micro-ondas, procedimento usado para decompor amostras majoritariamente orgânicas para posterior avaliação do teor de metais por técnicas espectrométricas. A espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES) é uma técnica multielementar, com elevada sensibilidade e alta precisão, que depende de uma pequena quantidade de amostras para análise e possui ampla faixa linear.

Tendo os resultados das análises, uma excelente forma de obter informações importantes sobre um conjunto de dados químicos, facilitando também a sua organização e representação é o emprego de técnicas quimiométricas (Chau et al., 2004).

Pretende-se neste trabalho determinar metais em amostras de petróleo, provenientes do derrame de óleo de 2019 e 2021, encontradas no estado de

Pernambuco, em praias e no arquipélago de Fernando de Noronha. Busca-se a identificação de marcadores químicos inorgânicos, bem como mapear as regiões estudadas.

Para isto deve-se avaliar os digeridos obtidos pelo método utilizado e identificar a melhor condição do preparo das amostras de óleo através de um planejamento experimental 23. Até o momento, não foram encontrados, na literatura, trabalhos envolvendo preparo de amostras de óleo para posterior determinação elementar por ICP OES, o que ressalta a originalidade do trabalho e a inovação do mesmo no tocante ao tema estudado.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Empregar um planejamento experimental 23 para o preparo de amostras do petróleo coletado no litoral de Pernambuco (incluindo o arquipélago de Fernando de Noronha) por digestão ácida assistida por forno micro-ondas e determinação de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn por ICP OES.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Investigar diferentes condições de preparo de amostras de óleo cru (massa de amostra - em g, concentração de ácido nítrico - em mol/l - e volume de peróxido de hidrogênio - em ml), visando a obtenção de amostras límpidas e digestões completas, assim como a obtenção de baixos teores de carbono dissolvido e acidez residual nos digeridos finais.
- Determinar quais metais mais influenciam na caracterização do petróleo, identificando quais metais estão presentes de forma majoritária e minoritária nas amostras de óleo.
- Avaliar os teores de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nas amostras de óleo provenientes de diferentes localidades do litoral de Pernambuco e correlacionar os resultados e os locais de coleta através de gráficos 3D.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 PETRÓLEO

O petróleo é uma das fontes de energia mais importantes do planeta, é primeiro lugar em termos de uso, tanto mundialmente, quanto nacionalmente. O Balanço energético nacional (2021), que teve como base o ano de 2020, demonstrou que a energia mais utilizada no Brasil é oriunda do petróleo e de seus derivados, de modo que oferece cerca de 33,1% da energia ofertada no país (BRASIL, 2021).

A teoria mais aceita acerca do petróleo diz que ele se origina da decomposição de matéria orgânica advinda de restos de animais e plantas em condições termodinâmicas adequadas e em locais nos quais eram formados geologicamente por rochas sedimentadas. Essa matéria passaria por reações químicas e ações bacterianas ao longo do tempo de modo a se transformar em hidrocarbonetos (POLETTI, 2014).

O petróleo é definido como uma mistura de hidrocarbonetos e geralmente é líquido. Ele se acumula em rochas reservatórias e tem como características ser uma substância oleosa, inflamável, de cheiro característico e com variações de cor que vão de incolor à preto, passando ainda por tons de verde e marrom.

Amostras de petróleo podem ser caracterizadas, principalmente, por seu ponto de ebulição, salinidade, densidade, viscosidade e °API, uma escala hidrométrica criada pelo Instituto Americano de Petróleo (do inglês, American Petroleum Institute - API), utilizada para medir a densidade relativa de óleos e derivados. (ESER; GUITIAN, 2013). A classificação mais importante do petróleo é de acordo com °API, como descrito na Tabela 1.

Tabela 1 - Classificação do óleo em °API.

Classificação do óleo	°API	Viscosidade (cm²s⁻¹)
Leve	31,4 – 45	-
Médio	22,4 – 31,3	-
Pesado	10 – 22,3	-
Betume	<10	>100
Extra pesado	5	<100

Fonte: Adaptado de Poletti e Eser (2014); Guitian (2013).

A composição química do petróleo varia de acordo com a origem geológica, profundidade, idade de formação e localização da extração desse material (MELLO et. Al, 2012). Tal composição é dada por hidrocarbonetos, não hidrocarbonetos, compostos nitrogenados e compostos sulfurados. Na maior parte do óleo, estão presentes os hidrocarbonetos de cadeia linear, saturados ou insaturados. Numa porcentagem menor, estão os hidrocarbonetos cíclicos e moléculas contendo N, S, O e metais.

3.2 METAIS EM PETRÓLEO

Os metais e metaloides, se encontram no óleo na forma de sulfetos, de cloretos ou de complexos organometálicos e estão presentes em concentrações que variam na faixa de $\mu\text{g.g}^{-1}$ a ng.g^{-1} (POLETTI, 2014). Alguns elementos podem estar naturalmente no petróleo, como As, B, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Na, Ni, P, Pb, S, Se, Sn, Sr, V e Zn. Eles também podem se depositar no óleo a partir do seu processo de produção (Ca, K, Mg e Na), do seu refino (Al, Ba, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn) ou da utilização de catalisadores e aditivos em seu processo produtivo (Al, Ba, Ca, Co, Cr, Mg, Mn, Mo, Ni, Sn, Si, V e Zn) (SÁNCHEZ et. al, 2013).

Os elementos mais abundantes no petróleo são Ni, V e Fe, e estão presentes em concentrações que variam entre 10 mg L⁻¹ e 1000 mg L⁻¹. Petróleos de origem marinha e com elevados índices de S possuem altas concentrações de V. Já óleos advindos da extração em plataformas terrestres e com baixos níveis de S tendem a possuir maiores concentrações de Ni em sua composição (TAKI et. Al, 2009). Deste modo, a informação da presença de metais no óleo auxilia na interpretação geoquímica do seu local de origem.

Outros elementos, como Pb, Ba, Sn, Ag, Co, Cu, Mo, Ti e Zn estão presentes em concentrações que variam entre 1 mg.L⁻¹ e 50 mg.L⁻¹. Além destes, estão presentes também Hg e As em concentrações menores (CAUMETTE et al, 2009).

O conhecimento dos metais presentes na composição de um certo óleo é fundamental em termos petroquímicos, pois eles podem afetar o processo negativamente através da interferência na ação de catalisadores, corrosões e queda na qualidade dos derivados produzidos (MELLO, 2012). O teor de metais no petróleo

também pode acarretar em contaminação ambiental, a partir da queima de produtos do óleo refinado.

3.3 DERRAMAMENTOS DE ÓLEO NO MAR

A navegação é de suma importância para o comércio mundial, as zonas marítimas e costeiras ocupam cerca de 70% da superfície terrestre, e por ela boa parte das negociações comerciais mundiais acontecem, inclusive o transporte de petróleo para importação e exportação (SILVA, 2020).

Além do transporte, as regiões marinhas também são escolhidas para a exploração de petróleo, o que acarreta em um cenário bastante propício a acidentes com derramamento de óleo no mar. Como as regiões costeiras abrigam famílias que, na maioria das vezes tiram seu sustento da pesca e do turismo, um acidente decorrente do vazamento/derrame de petróleo, irá causar um grande impacto social e econômico, além de afetar a vida marinha que é o objeto para a obtenção de renda da comunidade local (ARAÚJO, 2020).

Em 2010, em Macondo, no Golfo do México, ocorreu um derrame de óleo causado por acidente no processo de extração do petróleo. Problemas na cimentação e no revestimento do poço após a perda de controle hidrostático do mesmo, ocasionaram uma cadeia de acontecimentos que culminaram em danos no sistema de emergência, impossibilitando a selagem do poço (NASPOLINI, 2018). Após a tragédia, o derramamento em mar permaneceu por 87 dias, estimando-se que cerca de 5 milhões de barris de petróleo foram lançados ao mar e que, em média, 2 milhões destes se encontram no fundo do oceano.

No Brasil, pode-se citar o acidente ocorrido em 2012, no Campo de Frade, consequência da exsudação do campo através de um desnivelamento de 80 cm do leito oceânico, o que gerou uma mancha de óleo no mar (ANP, 2016). No geral, estima-se que cerca de 5,9 m³ de óleo foram lançados ao mar.

Em 2018, uma colisão entre dois navios, causou um acidente ambiental gravíssimo, perto da costa chinesa o qual atingiu uma área de cerca de 3.500.000 km². Este acidente marítimo foi classificado como o mais grave de todos os tempos, ocasionou em manchas de óleo no mar, que ocuparam cerca de 100 km²(CAMARGO, 2020).

Em solos nacionais, o derramamento mais recente ocorrido por um navio, aconteceu em 2019, atingiu todo o litoral da região nordeste, afetando a fauna, a flora e a população local. Entre outros inconvenientes, o acidente prejudicou principalmente os pescadores e outros profissionais que dependem de praias limpas e paisagens atrativas, bem como da pesca (CARMO, 2020).

3.4 DERRAMAMENTO DE ÓLEO NO LITORAL DO NORDESTE

O derrame de óleo que ocorreu em meados de agosto de 2019, como mencionado anteriormente, atingiu o litoral do Nordeste brasileiro. O óleo foi encontrado em diversas praias do nordeste e chegou até o sudeste do país através das correntes marítimas. A região atingida possui uma extensão aproximada de 4300 Km, e manchas de óleo foram observadas desde o Maranhão até o Rio de Janeiro (CARMO, 2020).

Esse desastre ambiental foi considerado o maior do Brasil, em se tratando de derramamento de óleo. O acidente em questão foi alvo de grande repercussão por ocorrer em áreas que são berçários naturais, onde há a reprodução de diversas espécies primordiais para a manutenção do ecossistema marinho. No entanto, devido à dimensão do acidente não se sabe o real impacto de tal tragédia na fauna e na flora local e como reduzir os danos causados (MAGRIS, 2020).

A identificação dos locais das manchas e a origem delas foi um trabalho árduo, visto que as porções de óleo se assentavam no fundo do mar por serem mais densas do que a água. As manchas sofreram a ação de correntes marítimas do norte e do sul da América do Sul, por isso que uma vasta faixa da costa brasileira foi atingida (CARMO, 2020).

Milhares de localidades sofreram com manchas de óleo em seus territórios, gerando custos de, aproximadamente, 188 milhões de reais para a recuperação dos ambientes atingidos. Após dois anos de análises, a Polícia Federal concluiu as investigações acerca do ocorrido, identificando que um navio petroleiro grego foi o culpado por esse desastre ambiental (g1, 2021). Os responsáveis foram indiciados por descumprimento de obrigação ambiental, dano a unidades de conservação e também pelo crime de poluição.

Em 2021, foram encontrados fragmentos de óleo e lixo em diversas praias do Parque Nacional Marinho, em Fernando de Noronha. As praias foram Sueste, Leão (mais afetada), Atalaia, Caieiras e Abreu. Em quatro dias, equipes do Instituto Chico Mendes de Conservação da Biodiversidade (ICMBio), da Fundação Projeto Tamar, militares da marinha e voluntários retiraram cerca de 1400 kg de fragmentos de óleo e lixo. A origem do óleo ainda é desconhecida, mas as instituições envolvidas na coleta, suspeitam que seja material antigo pois a consistência do material era mais seca (NEXO, 2021).

3.5 O COMPORTAMENTO DO ÓLEO DERRAMADO

De acordo com o aumento da região atingida por um derramamento de óleo, elevam-se os danos ambientais e os custos de tratamento da área afetada. Em termos materiais, algum tipo de ressarcimento financeiro deve ser implementado às comunidades que tiveram suas fontes de rendas afetadas por conta de tal acidente. Cada derramamento de óleo tem seus próprios padrões, tanto fisicamente quanto em termos de prejuízo ambiental (CARMO, 2020).

A grande preocupação de um acidente como esse é no processo de transformação que o óleo sofre ao entrar em contato com a água do mar. O óleo se torna um resíduo com elevada viscosidade, visto que seus compostos mais leves evaporam, os solúveis em água são solubilizados e os insolúveis se tornam uma emulsão, formando gotículas com estes compostos (MEIRELES, 2020). O Quadro 1, mostra cada etapa dos processos que ocorrem quando o petróleo está em contato com o mar.

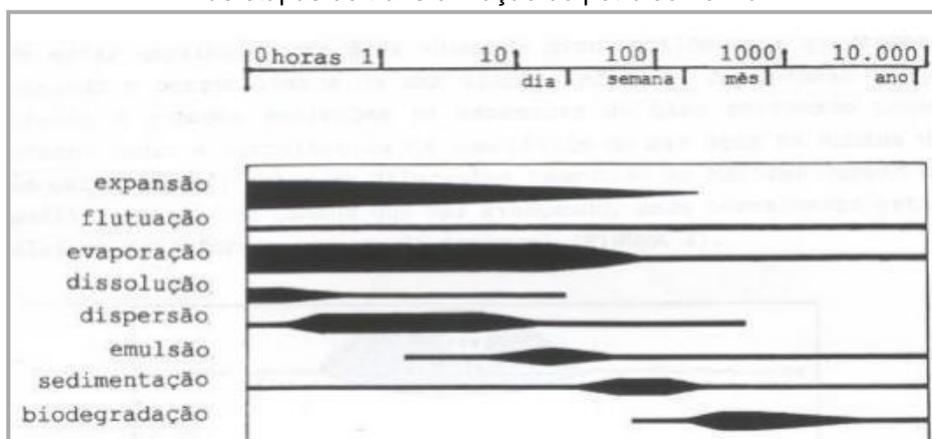
Quadro 1 – Processos de transformação do Petróleo no mar

Processos	Significado
Evaporação	Perda dos compostos voláteis do óleo. Quanto mais denso, menor taxa de evaporação.
Dissolução	Dissolução do petróleo na água
Espalhamento	Muito importante no avanço da mancha de óleo, influenciando em sua área superficial. Determina-se pelo equilíbrio entre as forças gravitacionais, de viscosidade e de tensão superficial, além de possíveis diluições turbulentas.
Emulsificação	Mistura física entre óleo e água devido a movimentação do petróleo na superfície marinha. Ocorre a suspensão de gotículas de água no óleo, intensificando a viscosidade e o volume do óleo derramado em até 5 vezes.
Sedimentação	Adesão do óleo às partículas da coluna d'água e da superfície. A densidade aumenta, decantando as partículas.
Floculação	Decantação do óleo através de flocos ou bolhas devido a sua densidade maior que a da água.
Consumo	Organismos absorvem e retêm sólidos poluentes advindos do óleo.
Biodegradação	Degradação do óleo por bactérias e outros organismos naturalmente presentes no ambiente.

Fonte: Adaptado de Silva (2021).

O tempo e a magnitude de cada etapa muda com o tipo de petróleo e as condições físicas e ambientais locais, tais como: a temperatura da água e do ambiente e a intensidade e direção do vento. A Figura 1, a seguir, traz a relação processo/tempo para cada etapa citada (CARMO, 2020).

Figura 1 - Relação entre o tipo de processo e o intervalo de tempo para ocorrerem as etapas de transformação do petróleo no mar.



Fonte: Adaptado de Barbosa (2010).

Na Figura 1, observa-se que as etapas podem se intensificar após horas ou dias e se prolongam de dias até muitos anos. Com isso, entende-se que deve haver um monitoramento contínuo dos locais que sofreram com o derrame de óleo.

3.6 CONSEQUÊNCIAS DO DERRAMAMENTO NAS REGIÕES ATINGIDAS

Mundialmente, o derramamento de petróleo contamina desde os lençóis freáticos até os oceanos, o que impacta na disposição de alguns recursos para a humanidade. Isso faz com que desastres como esse ameacem a biodiversidade da região atingida e gere questões humanitárias de saúde e emprego (KAEFER, 2011). A variabilidade nas propriedades físicas e na composição química do óleo, que muda de acordo com a sua origem, são fatores que dificultam muito o tratamento das águas contaminadas (HEIDERSCHEIDT, 2016).

O impacto desse tipo de poluição aos organismos marinhos ainda é desconhecido em sua totalidade. O ecossistema marinho não é conhecido por completo, assim como não se sabe da exposição simultânea de tais organismos ao óleo e a outros resíduos gerados pela população e também se desconhecem os efeitos da interação entre estas duas vias poluidoras (ARAÚJO, 2020). A técnica de limpeza também é um fator que deveria ser levado em consideração, porém, isso é dificilmente observado em casos de desastres como o ocorrido em 2019, na costa brasileira.

Em termos ambientais, um acidente deste porte, engloba os efeitos físico-químicos, de crescimento, fisiologia, comportamento, toxicidade e mortandade de organismos individuais ou espécies. Podendo chegar até a aniquilação de grupos de espécies devido a efeitos combinados de sufocamento e toxicidade (ARAÚJO, 2020). Nos peixes o óleo se fixa nas brânquias, impedindo as trocas gasosas com o ambiente e levando à morte por asfixia.

A contaminação, dos animais das regiões atingidas, devido ao contato com o óleo, pode acontecer entre a costa e a mancha, e também na sua intoxicação, devido ao contato com compostos aromáticos leves do óleo, que são mais solúveis na água. A toxicidade para os organismos vai variar de acordo com o teor destes compostos leves no óleo. O óleo combustível médio é mais tóxico para esses animais do que outras frações do óleo (ARAÚJO, 2020).

A intoxicação também pode ocorrer por ingestão do óleo, que pode ser eliminado, ou permanecer no organismo dos animais atingidos. A impregnação do óleo nos animais, em especial nos mamíferos marinhos, faz com que eles não consigam manter a temperatura do corpo e assim acabam morrendo. As lesões aos animais vão desde danos na mucosa até a morte (IMO, 1998).

Em se tratando de aspectos econômicos, atividades de lazer, de pesca e de navegação ficam proibidas, afetando o comércio turístico do local atingido. Se a contaminação acontece próximo a portos e marinas, a circulação local é e a água contaminada, acarretando prejuízos financeiros para a comunidade local. Tais prejuízos podem inclusive superar os custos diretos de combate ao derramamento de óleo (ARAÚJO et. al, 2019).

Fleeger e colaboradores (2019) abordaram os impactos em algas bentônicas fundamentais na distribuição de oxigênio, nutrientes e na manutenção do solo na região onde ocorreu a explosão no Golfo do México, em 2010. Eles também indicaram as altas concentrações de hidrocarbonetos no local até 6 anos depois do acidente. Um desastre dessa magnitude afeta a megafauna bentônica, limitando por exemplo os artrópodes do fundo do mar, causando transtornos persistentes (MCCLAIN et. Al, 2019).

As manchas de petróleo em contato com os organismos resultam em doenças como o branqueamento de corais, alterações de genoma, oxidação de corais, aumento de parasitismo e diminuição do crescimento de ostras (SILVA, 2021).

Pescadores da região do Golfo do México acreditavam não ter problemas de contaminação dos animais que pescavam mesmo percebendo a presença de óleo em suas redes, o que acarreta em um problema de insegurança alimentar (HARISSON, 2019).

A população exposta ao óleo, desde pescadores até a população que se voluntariaram em ajudar na limpeza para retirar o óleo das praias, corre riscos por inalação, ingestão e contato com o óleo. Os voluntários também estão passíveis de sintomas depressivos e toxicológicos após o acidente (SILVA, 2021).

Specht e colaboradores (2020) relatam em seu trabalho que as unhas dos pés de 20 pescadores usadas como biomarcadores no Delta do Rio Níger, após problemas com derramamento de petróleo, apresentaram teores consideráveis de manganês e chumbo. Foi detectado o risco de intoxicação dessas pessoas por metais pesados, que podem causar câncer e problemas neurológicos em homens e mulheres.

3.7 CARACTERÍSTICAS DOS METAIS ESTUDADOS

3.7.1 Cádmio

O cádmio é um metal traço encontrado na sua forma natural associado a minérios de cádmio e chumbo, encontra-se também como subproduto da fusão do zinco (BAIRD, 2002). O cádmio é obtido naturalmente de erosões de rochas sedimentares e fosfáticas (base para fertilizantes fosfatados) e de atividades vulcânicas. Ele também pode advir de ações antropogênicas como sua produção industrial, assim como no consumo, atividades de mineração e produtos que utilizem o Cd. O Cd é volátil em temperaturas muito elevadas, sua forma mais comum é o óxido de cádmio, mas o cloreto de cádmio também pode se formar em incinerações (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2012).

A resolução nº 357 de 2005 do CONAMA estabelece que o nível máximo aceitável deste metal em águas doces é de $1 \mu\text{g.L}^{-1}$. Salas e colaboradores (2018) avaliaram a eletroremediação de cádmio e nível de passivos ambientais de solo contaminado por derrames de petróleo.

3.7.2 Chumbo

O Pb é um elemento muito abundante na crosta terrestre, é o principal componente de diversos minerais, principalmente daqueles que contém Zn. O minério de chumbo mais conhecido é a galena (sulfeto de chumbo, PbS), que é a maior fonte primária de Pb (BOSSO; ENZWEILER, 2008). Sua forma predominante é o Pb(II), em menor escala encontra-se o Pb(IV). Ele é levado de suas fontes naturais para a natureza por deposição atmosférica, lixiviação do solo e por ações antrópicas, como emissão de fundições e fábrica de baterias.

O chumbo metálico é utilizado em indústrias químicas e de construção, como ingrediente em soldas, lâminas de proteção contra raios X, material de revestimento na indústria automotiva e de cabos e compõe diversas ligas. Os óxidos de chumbo são empregados em placas de baterias elétricas e acumuladores, vitrificados, esmaltes, vidros e componentes para borracha (CETESB, 2012e).

A resolução n° 357 de 2005 do CONAMA estabelece que o nível máximo aceitável deste metal em águas doces é de $10 \mu\text{g.L}^{-1}$. Fontalvo e colaboradores (2011) pesquisaram sobre a utilização de áreas úmidas construídas de fluxo subterrâneo para a remoção de cobre e de chumbo da água produzida do petróleo.

3.7.3 Cobalto

O minério de cobalto, geralmente está associado ao níquel e ao arsênio, possuindo um elevado grau de toxicidade. Se encontra na natureza na forma de cobaltita, esmaltita e eritrita, e possui estados de oxidação -1, +1, +2, +3, +4 e +5, sendo o Co(II) e o Co(III) as formas mais comuns (COTTON, 1999). Suas fontes naturais distribuem-no pelo ar, solo e água através do vento, aerossol marítimo, erupções vulcânicas, incêndios florestais, e processos erosivos em solos ricos em minérios de Co. As ações antrópicas como a queima de combustíveis fósseis e a atividade de indústrias de mineração, processamento e produção de ligas metálicas e compostos químicos que possuam Co (Agency for toxic substances and disease registry, 2001).

A presença de cobalto é essencial na dieta humana, estando ele presente na vitamina B12, e pode ser consumido através de peixes, ovos, fígado, rins, leite e derivados, mariscos, frutas, verduras e legumes. É bastante indicado no tratamento contra a anemia, estudos indicaram que a ingestão de 0,16 a 1,0 mg de Co/Kg de massa corporal aumenta a produção de glóbulos vermelhos e melhora a absorção de Fe no organismo (GOODHART; SHILS, 1973).

No entanto, o consumo em excesso é tóxico para os seres humanos. A resolução n° 357 de 2005 do CONAMA estabelece que o nível máximo aceitável deste metal em águas doces é de $50 \mu\text{g.L}^{-1}$. Magaña-Haynes e Sánchez-Guillén (2015) encontraram níveis de Cobalto acima dos registrados na literatura ao avaliarem os efeitos do óleo cru sobre os processos de lixiviação, sedimentação em destilação.

3.7.4 Cobre

O cobre é um elemento raro na crosta terrestre, possuindo apenas 0,0068% de Cu em sua composição. Existem mais de 360 minerais de cobre, mas somente alguns são explorados, como o próprio Cu e a cuprita (Cu₂O). Compostos de cobre são adicionados a preparos com a finalidade de proteger a flora da ação de microrganismos danosos, como por exemplo, a adição de sulfato de cobre na água a fim de evitar a proliferação de fungos e algas. Os seres humanos precisam de uma ingestão diária de Cu (II) de cerca de 2 a 5 mg/kg, sendo este um metal traço fundamental, presente abundantemente no ser humano (RODRIGUES, 2012).

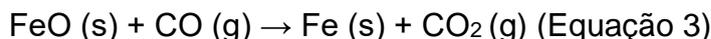
A interação do Cu com outros nutrientes leva a uma toxicidade indireta para o ser humano, como a anemia causada pelo excesso de cobre no corpo, que interfere no metabolismo do ferro. À ingestão em excesso (entre 20 e 70 mg de Cu/kg) atribuem-se sintomas como dor abdominal, cefaleias, náuseas, vômitos, tonturas, diarreia, taquicardia, dificuldade respiratória, anemia hemolítica, hemorragia digestiva maciça, insuficiência hepática e renal e morte (BARCELOS, 2008).

A resolução nº 357 de 2005 do CONAMA estabelece que o nível máximo aceitável deste metal em águas doces é de 9 µg.L⁻¹. Fontalvo e colaboradores (2011) pesquisaram sobre a utilização de áreas úmidas construídas de fluxo subterrâneo para a remoção de cobre e de chumbo da água produzida do petróleo.

3.7.5 Ferro

O ferro encontra-se na terra em sua forma combinada, seus minérios mais conhecidos são a hematita (Fe₂O₃) e a magnetita (Fe₃O₄). O processo de produção do ferro abrange as seguintes etapas: combustão incompleta do carvão na presença de oxigênio molecular, produzindo monóxido de carbono (CO) (Equação 1); reação do CO com óxido de ferro, como a hematita, produzindo óxido de ferro II (FeO) e dióxido de carbono (Equação 2); e reação entre FeO e CO, que libera ferro em sua forma metálica e CO₂ (Equação 3) (MEDEIROS, 2014).





É utilizado como base para coagulantes aplicados no tratamento de águas para o abastecimento da população e, mesmo não sendo considerado tóxico, sua adição pode acarretar em problemas no produto fornecido como alteração de cor e sabor e contaminações biológicas devido ao desenvolvimento de ferro- bactérias em tubulações (COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2009).

Possui papel fundamental no corpo humano, atuando no transporte de oxigênio através das hemoglobinas, no qual Fe^{2+} se liga ao O_2 , transportando-o para pulmões e tecidos celulares, onde ocorre a queima de glicose na presença do gás oxigênio (MEDEIROS, 2014).

A falta de ferro no organismo pode baixar a imunidade do corpo humano, tornando-o mais susceptível a infecções, afeta a função gastrointestinal, causando alterações como estomatite e gastrite crônica, e também pode afetar a função neurológica e trazer outros efeitos para a saúde humana, como alterações na função renal. Doses de ferro entre 20 e 60 mg/Kg causam irritação intestinal aguda e doses maiores podem causar uma toxicidade sistêmica (PRÁ, 2008).

Prá (2008) verificou que diversos problemas de saúde, assim como efeitos na fauna e na flora, estão relacionados com o excesso de ferro no corpo humano. Algumas enfermidades, dizem respeito à relação do excesso de ferro e o aparecimento de alguns tipos de câncer. Ele também associa as reservas aumentadas de Fe a um aumento no risco de morte, em geral. No cérebro, o excesso de ferro tem sido associado a doenças como Parkinson e Alzheimer (PRÁ, 2008).

A resolução nº 357 de 2005 do CONAMA estabelece que o nível máximo aceitável deste metal em águas doces é de $300 \mu\text{g.L}^{-1}$. Druzian (2016) determinou ferro e outros metais, além do enxofre, em resíduos de destilação do petróleo, utilizando a técnica do ICO OES.

3.7.6 Manganês

O manganês está presente em solos, sedimentos, rochas, águas e materiais biológicos, o que o torna extremamente abundante no planeta. Não é encontrado

naturalmente em sua forma elementar, mas sim combinado, sendo componente de diversos minerais, como óxidos, carbonatos, fosfatos e silicatos. Os compostos de manganês se encontram na atmosfera na forma de partículas em suspensão, advindas da erosão do solo e de atividades vulcânicas. Em águas pode estar presente na forma dissolvida ou suspensa, em rios ele é transportado adsorvido a partículas suspensas de sedimento (CETESB, 2012e). O manganês inorgânico é utilizado na fabricação de ligas metálicas, pilhas, palitos de fósforo, vidros, fogos de artifício, na indústria química, de couro e têxtil, e como fertilizante. Tais usos liberam o metal para atmosfera em sua forma suspensa, e seu descarte inadequado pode poluir águas e rios (CETESB, 2012e).

O contato humano com o Mn acontece por ingestão de alimentos, possuindo baixa toxicidade nesse caso, e por exposição a fumos e poeiras ricos neste metal, entrando no organismo principalmente pelas vias respiratórias. Quantidades pequenas de Mn se fazem necessárias para o bom funcionamento do corpo humano, o que auxilia no funcionamento do sistema nervoso, na regulação do metabolismo (energético e de proteínas), na mineralização de ossos e na proteção celular. A resolução nº 357 de 2005 do CONAMA estabelece que o nível máximo aceitável deste metal em águas doces é de $100 \mu\text{g.L}^{-1}$. Oliveira (2018) utilizou a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite para determinar teores de chumbo, cromo e manganês nas águas produzidas do petróleo.

3.7.7 Níquel

O Níquel é um metal raro na crosta terrestre, compondo apenas cerca de 0,01% da crosta. Naturalmente, ocorre na forma dos minerais nicolita ou garnierita. O Ni está presente no solo, na água, no mar e na biosfera. As fontes antrópicas deste metal estão relacionadas à atividades que envolvem os processos industriais dos combustíveis fósseis, os processos de mineração e fundição do Mn, fusão e modelagem de ligas e indústrias de eletrodeposição (COUTINHO, 2018).

É utilizado na indústria para a produção de ligas metálicas, de pilhas e baterias, de componentes eletrônicos e de itens como moedas, armamentos, utensílios médicos, domésticos e odontológicos, dentre outros. Ele também se faz presente em processos de galvanoplastia e de catálise química (NORDGERG, 2007).

Altas doses de níquel podem causar dermatites e afetar nervos cardíacos e respiratórios. A falta de Ni no organismo acarreta uma degeneração estrutural do fígado, distúrbios no crescimento e na reprodução, prejuízos na absorção de Fe e redução dos níveis de Ca e Mg, o que aumenta a concentração de Cu e Zn no fêmur.

O níquel também tem tido papel fundamental para nutrir vários microrganismos, plantas e alguns animais vertebrados, porém, concentrações maiores que 50mg/Kg são danosas para tais organismos. O Ni se acumula nos tecidos das plantas, podendo ocasionar retardo de crescimento em algumas delas (CETESB, 2016).

A resolução nº 357 de 2005 do CONAMA estabelece que o nível máximo aceitável deste metal em águas doces é de 25 $\mu\text{g.L}^{-1}$. Druzian (2016) também determinou a concentração de Ni em amostras de óleo cru advindas da destilação do petróleo.

3.7.8 Zinco

O Zinco é o vigésimo quarto elemento mais abundante na crosta terrestre e pode ser obtido da extração de minérios como a esfalerita e a franklinita. No corpo humano, cerca de 85% do Zn presente se concentra em ossos e nos músculos. Este metal geralmente está presente na fórmula química de fertilizantes, cosméticos, baterias, tintas, plásticos, produtos farmacêuticos, complexos vitamínicos, rodas de veículos, borrachas e de outros materiais (TORRES, 2022).

O Zinco é altamente utilizado na produção de ligas metálicas, na galvanoplastia, como anodo de sacrifício, na fixação de telhas, na fabricação de mostradores luminosos, telas de raios X e de TV e luzes fluorescentes. As principais atividades humanas que introduzem este metal na natureza são a produção de zinco primário, a combustão da madeira, a incineração de resíduos, a produção de ferro e aço e os efluentes domésticos (COUTINHO, 2018).

Seu grau de toxicidade é baixo, provocando efeitos como irritabilidade, ansiedade, perda de concentração e gestos repetidos. Seu excesso no organismo está interligado a úlceras, pancreatites, anemias, má circulação e fibrose pulmonar (CETESB, 2015). O Zn metálico não é considerado nocivo, mas suas formas de óxido e de sulfeto são consideradas perigosas, podendo o excesso delas acarretar em envenenamento por tais compostos.

A resolução nº 357 de 2005 do CONAMA estabelece que o nível máximo aceitável deste metal em águas doces é de $18 \mu\text{g.L}^{-1}$. Barbosa e Navoni (2019) determinaram teores de Zn a fim de avaliar o potencial da água produzida na extração do petróleo para reuso.

3.8 PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS

Planejamento experimental (em inglês Design of Experiments, DOE) é uma técnica utilizada para se planejar experimentos, baseado em análises estatísticas, que tem por finalidade a otimização de processos. Ele visa estudar as variáveis através de análises multivariadas, avaliando a influência, tanto favorável quanto desfavorável destas variáveis, e de suas interações no processo em estudo (CASTRO, 2015).

Uma análise em pelo menos dois níveis já permite determinar os efeitos das variáveis aplicadas sobre a resposta de interesse. Quanto mais variáveis são estudadas, mais experimentos se fazem necessários na execução de um planejamento fatorial completo (BARROS NETO, 2010).

A utilização de um planejamento fatorial completo é viável por fatores como economia e disponibilidade de materiais, de equipamentos e de tempo. Geralmente é um sistema explorado no início de pesquisas, quando não se sabe qual modelo melhor se adequa ao objeto de estudo. Porém, desvantagens como interpretação falha ao avaliar os efeitos principais e as interações entre os efeitos, fazem com que modelos de planejamento fatorial fracionado sejam preferencialmente utilizados (MENDONÇA, 2012). Num planejamento fatorial fracionário, somente parte do total dos experimentos é realizada, conforme a notação $b \times 2^k$, onde b é o tamanho da fração dos experimentos que serão realizados.

Deste modo, para um experimento com 4 variáveis ($k=4$), estudadas em dois níveis, utilizando-se $b=1/2$, tem-se que o total de experimentos realizados é dado por $1/2 \times 24 = 2^{-1} \times 24 = 24^{-1} = 23 = 8$, o que diminui pela metade a quantidade de experimentos que originalmente seria realizado (CASTRO, 2015). Deste modo, um planejamento fatorial fracionado torna-se mais vantajoso por realizar, um número menor de experimentos do que se realizaria para o caso de um planejamento fatorial completo.

3.9 PLANEJAMENTO COMPOSTO CENTRAL

O planejamento composto central é um dos mais utilizados para ajustes de modelo até segunda ordem. Ele é composto por três partes, uma cúbica, uma axial e uma central, e é bastante eficiente devido às suas propriedades de planejamento, que geralmente são desejáveis (MENDONÇA, 2012). Para k fatores, havendo a combinação dos níveis codificados, o planejamento composto central tem seus tratamentos com níveis codificados da seguinte forma:

$$(1, 1, \dots, 1); (-1, 1, \dots, 1); \dots; (-1, -1, \dots, -1) - (\text{Parte cúbica} = k^2 \text{ combinações})$$

$$(-\alpha, 0, \dots, 0); (\alpha, 0, \dots, 0); (0, -\alpha, \dots, 0); (0, \alpha, \dots, 0); \dots; (0, 0, \dots, -\alpha); (0, 0, \dots, \alpha) - (\text{Parte axial} = 2k \text{ combinações})$$

$$(0, 0, \dots, 0) - (\text{Parte central} = 1 \text{ combinação})$$

Agrupando as combinações acima, têm-se um total de $k^2 + 2k + 1$ combinações entre os níveis dos k fatores estudados. Deste modo, se o sistema possui dois fatores a serem avaliados, sem repetição no ponto central, a quantidade de tratamentos possíveis é dada por $2^2 + 2 \cdot 2 + 1 = 9$ tratamentos.

A parte axial estima os termos quadráticos do modelo de segunda ordem, não sendo tão influente na estimativa de efeitos de interação. A parte cúbica contempla as combinações utilizadas em ajustes de modelos de primeira ordem, com ou sem interação dupla entre os fatores. Já o ponto central estima efeitos quadráticos e possibilita a estimativa de erro puro, quando há repetições (MENDONÇA, 2012).

Este planejamento possui menos combinações entre os níveis dos fatores, o que ocasiona uma maior rentabilidade de planejamento do que no caso de um fatorial completo, trazendo menor custo e maior qualidade no ajuste da superfície de resposta (RODRIGUES, 2020).

3.10 DECOMPOSIÇÃO DE AMOSTRAS – DIGESTÃO ASSISTIDA POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

Existem variadas metodologias para decomposição de amostras, procedimentos que, geralmente, culminam na obtenção dos analitos em solução,

facilitando a manipulação, a homogeneidade e as análises das amostras em estudo. A técnica escolhida para cada situação dependerá da natureza e da quantidade da amostra, dos possíveis reagentes a serem utilizados, da precisão e da exatidão do método, dentre outros fatores (TORRES, 2022).

Decomposições por via úmida são bastante utilizadas no preparo de amostras, pois elas decompõem os compostos orgânicos e inorgânicos em substâncias elementares através de reações de oxidação com o auxílio de aquecimento, eliminando a matriz da amostra para a liberação dos analitos (KRUG; ROCHA, 2019). Geralmente utilizam-se ácidos concentrados para este tipo de preparo, podendo ser utilizado apenas um ou uma combinação de ácidos, de acordo com a amostra a ser decomposta (SOUZA et. Al, 2015).

Os ácidos mais utilizados no preparo de amostras são os ácidos nítrico, clorídrico e sulfúrico. De todos, o ácido nítrico é o mais aplicado em decomposições de matéria orgânica, pois não apresenta interferentes nos digeridos para os casos de análise elementar e sua versão comercial possui um grau de pureza, geralmente entre 66 e 69%, apropriado para digestões (TORRES, 2022).

O HNO_3 tem o poder de oxidar todos os metais, exceto Cu, Hg, Ag, Pt, Pd e Au. Quando sofre decomposição térmica, seu ponto de ebulição é 121°C , o HNO_3 forma NO_2 e O_2 como produtos, de acordo com a Equação 4, a seguir (RODRIGUES, 2020).



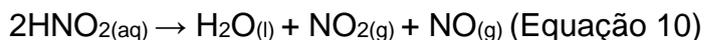
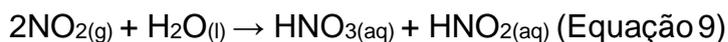
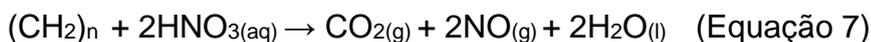
O peróxido de hidrogênio (H_2O_2) geralmente é utilizado em conjunto com o ácido nítrico em digestões ácidas, atuando como agente oxidante e produzindo oxigênio e água após o processo de decomposição (Equação 5) (FIGUEIREDO, 2011).



Por estar em meio ácido, a água está presente em solução na forma de ânions hidroxila e hidrogênios na forma de cátion (Equação 6). As hidroxilas presentes decompõem a matéria orgânica presente na amostra, degradando-a e convertendo-a em dióxido de carbono (CO_2) (KRUG; ROCHA, 2019).



O uso de H_2O_2 auxilia na regeneração do HNO_3 e otimiza a oxidação da matriz. Primeiramente, $\text{NO}(\text{g})$ é gerado a partir da reação do ácido nítrico com a matéria orgânica presente nas amostras. Em seguida, o $\text{NO}(\text{g})$ formado reage com o oxigênio presente para produzir $\text{NO}_2(\text{g})$, que reage com a água para formar $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ e $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$, onde $\text{HNO}_{2(\text{aq})}$ é decomposto em $\text{NO}_2(\text{g}) + \text{NO}(\text{g})$. O $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$ formado na terceira etapa é o responsável por desencadear novamente o ciclo de decomposição da matéria orgânica presente na amostra, o qual se repete até ela seja decomposta por completo (KRUG; ROCHA, 2019). A regeneração de HNO_3 pode ser entendida conforme as equações 7, 8, 9 e 10.



Este tipo de reação pode ocorrer em frascos abertos ou fechados, mas os frascos abertos acarretam em perdas por volatilização, o que favorece o uso de frascos fechados nestes procedimentos. A utilização de recipientes fechados gera uma elevação de temperatura e pressão dentro do frasco, à qual o que torna o processo mais eficiente (TORRES, 2022). O conjunto destas características, adicionado ao fato do meio ser altamente ácido, faz com que ocorra a oxidação completa de praticamente todos os compostos presentes na amostra, ocorrendo a solubilização de analitos pelo ácido presente.

A digestão assistida por radiação micro-ondas, em frascos fechados, é o método de preparo de amostras mais explorado na atualidade. Suas especificidades tornam o processo de digestão mais seguro, rápido e eficiente em relação às técnicas de aquecimento convencionais (PEREIRA, et. Al, 2019). A radiação eletromagnética não ionizante gerada pelo forno micro-ondas não disponibiliza o quantitativo de energia total que é preciso para a quebra de todas as moléculas presentes numa amostra. Apesar de não fornecer toda a energia necessária para a quebra, a sua atuação na migração de íons e na rotação de dipolos auxilia no alcance de altas temperaturas em frascos fechados (KRUG; ROCHA, 2019).

A utilização do forno micro-ondas se dá nas mais diversas áreas da química, como síntese orgânica e de organometálicos, análise de compostos inorgânicos e catálise (KRUG; ROCHA, 2019).

Rodrigues (2020) utilizou a digestão ácida assistida por forno micro-ondas em amostras de resina de Poli (Tereftalato de Etileno) para determinação elementar por ICP OES. Torres (2022) comparou métodos de decomposição de amostras, dentre eles a digestão através de micro-ondas, com a finalidade de avaliar o teor de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn em sabonetes comerciais. Silva (2012) avaliou a digestão ácida assistida por forno micro-ondas como método de preparo de amostras de Petróleo a fim de determinar metais por ICP OES.

3.11 CARBONO REMANESCENTE (MCR)

Inserir amostras com elevadas quantidades de carbono no ICP OES pode impactar diretamente no desempenho do equipamento, trazendo danos, como a obstrução dos tubos centrais do nebulizador e da tocha de quartzo. As obstruções deixam o plasma instável, aumentando a intensidade dos sinais de emissão dos analitos por conta da interferência espectral gerada (RODRIGUES, 2020).

Além de ser um fator importante na digestão da matéria orgânica, a digestão ácida visa reduzir esses teores através da oxidação dos compostos orgânicos em CO₂, de modo que os elementos presentes na amostra assumem sua forma inorgânica após a decomposição, estando assim adequados para a determinação elementar pelo ICP OES. Deste modo, o percentual do teor de carbono residual (%RCC) é um importante parâmetro de análise da eficácia da digestão realizada (KRUG; ROCHA, 2019), ele pode ser calculado relacionando a massa de carbono remanescente (*MCR*) e a massa de carbono original (*MC₀*), através da Equação (11):

$$\%RCC = \frac{MCR}{MC_0} \cdot 100 \quad \text{Equação 11}$$

O teor de carbono orgânico dissolvido pode ser mensurado diretamente pelo ICP OES, ele nada mais é do que a massa de carbono remanescente (MCR) expressa em termos de concentração, geralmente em mg.L⁻¹ (AMARAL et. al, 2015). A partir da

relação mostrada na equação 11, é possível estabelecer que as amostras que possuem o menor % RCC também possuem o menor MCR. Como não foi possível determinar o teor de MC0 por falta do reagente, foi considerado que o ensaio que apresentasse os menores valores de MCR, seria o selecionado. Deste modo utilizou-se o MCR como parâmetro de eficiência da digestão. Assim, seleciona-se o ensaio com o menor MCR como a melhor condição de inserção das amostras no equipamento, a fim de evitar danos operacionais ao mesmo (RODRIGUES, 2020).

3.12 ACIDEZ RESIDUAL

A inserção de ácidos em soluções muda a viscosidade, a densidade, a volatilidade e a tensão superficial da solução inicial. Todolí e Mermet (1999) constataram que elevados teores de ácidos nas amostras digeridas podem afetar o desempenho do ICP OES, reduzindo a taxa de aspiração do nebulizador, alterando a dimensão das gotas de aerossol, variando os volumes de solução levados para a chama ou o plasma e alterando a concentração dos analitos nas gotículas.

Para a decomposição de matrizes complexas, faz-se a indicação do uso de ácidos concentrados, o que aumenta o teor de acidez nos digeridos, sendo preciso diluir as amostras antes da leitura no ICP OES. A utilização de um planejamento experimental pode determinar uma condição ótima de digestão, estabelecendo como parâmetros de resposta o % RCC (ou o teor de carbono orgânico dissolvido) e a acidez residual. A acidez residual dos digeridos deve estar abaixo de 10% e pode ser determinada por análise titulométrica com hidróxido de sódio (NaOH), segundo a equação 12 (KRUG; ROCHA, 2019). O teor final de ácido nas amostras pode ser calculado de acordo com as equações 13 e 14.



$$f = V(t)/V(a) \quad \text{Equação 13}$$

$$M(\text{digerido}) = f * M(\text{NaOH}) * V(\text{NaOH}) \quad \text{Equação 14}$$

Onde: f é o fator de diluição das amostras, $V(t)$ é o volume total do digerido, $V(a)$ é o volume da amostra analisada, $M(\text{digerido})$ é a concentração de ácido do

digerido, $M(\text{NaOH})$ é a concentração do NaOH utilizado na titulação e $V(\text{NaOH})$ é o volume de NaOH gasto na titulação.

3.13 DETERMINAÇÃO DE METAIS POR ESPECTROMETRIA DE EMISSÃO ÓPTICA COM PLASMA INDUTIVAMENTE ACOPLADO

A espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) é uma excelente técnica, com elevada sensibilidade e uma detecção relativamente livre de interferências. Pode ser aplicada em diversas áreas, como determinação de macro e micronutrientes e de concentrações elementares na ordem de 10^{-6} , fazendo-se uso do plasma de argônio para excitar os elétrons (PEREIRA et. Al, 2019).

A ICP OES faz uso do plasma como fonte de energia para a excitação dos elementos a serem analisados. A inserção de amostras no ICP OES é feita na forma de soluções visto que o processo de inserção de amostras mais comum nestes equipamentos é na forma de gás, que gera a excitação de elétrons no plasma de argônio para que eles emitam uma radiação característica de cada elemento estudado (TORRES, 2022).

Fatores como a alta viscosidade e a elevada concentração salina do petróleo dificultam a realização das medidas no ICP OES, podendo gerar interferências, espalhamento e supressão iônica do analito, além de entupimentos no sistema de introdução da amostra e problemas de transporte na etapa de nebulização pela alta carga orgânica da amostra (NOVAES, 2016). As características ideais para as soluções inseridas são: acidez residual abaixo de 10%, presença de sólidos dissolvidos abaixo de 0,1% m/v, baixo teor de carbono residual, devendo o mesmo ser obrigatoriamente conhecido, e os reagentes adotados devem estar isentos de interferentes. Uma amostra com tais atributos é devidamente convertida em aerossol e levada ao plasma para a ocorrência de dessolvatação, vaporização, atomização, excitação e ionização do material (BIZZI et. Al, 2017).

As possíveis complicações envolvidas no processo de análise do ICP OES envolvem os efeitos de matriz que podem acontecer ao longo das medidas e as interferências espectrais por comprimentos de onda próximos ou iguais. As análises podem ocorrer na visão axial e/ou radial, quando as amostras possuem matrizes

complexas e uma vasta faixa de concentrações de analito, sendo que a visualização com os modos axial e radial combinado otimizam as condições do plasma, mas reduzem a eficiência de transferência de amostra (TORRES, 2022).

ICP OES tem uma vasta aplicação na determinação de metais traço e de vários outros elementos, o que possibilita a análise de quase todos os elementos conhecidos pela tabela periódica (KRUG, 2019).

ICP OES também é largamente utilizado na determinação de contaminantes em petróleo. Druzian (2016) desenvolveu um método de destilação do petróleo bruto utilizando a combustão induzida por microondas (MIC) para determinar, simultaneamente, Ba, Co, Fe, Mg, Mn, Ni, V e S por ICP OES. Ele utilizou um material de referência certificado para verificação da precisão, assim como comparou os resultados com amostras preparadas por digestão ácida assistida por forno micro-ondas. O teor de C nos digeridos por MIC foram preferíveis para a inserção dessas amostras no ICP OES.

Souza (2017) avaliou as melhores condições operacionais do ICP OES para a determinação de Na, Ca, Mg, Sr e Fe em amostras de petróleo pesado, após digestão ácida assistida por forno-microondas. Foi utilizado um planejamento fatorial completo 24 e o modelo composto central. As melhores condições de operação foram obtidas para todos os metais avaliados.

Silva (2012) buscou otimizar uma metodologia de preparo de amostras por digestão assistida em forno micro-ondas a fim de obter uma maior eficiência em tal processo. Foi realizado um planejamento experimental para o preparo de amostras, cujo objetivo foi a determinação de C, Cu, Cr, Fe, Ni, V e Zn por ICP OES.

3.14 ANÁLISE DE ESPALHAMENTO DINÂMICO DA LUZ - DLS

O espalhamento dinâmico da luz (DLS) mede a flutuação de intensidade em função do tempo, determinando a função de autocorrelação (WANG, 2005). Este método vem sendo cada vez mais utilizado nas áreas de físico-química, química coloidal, ciências dos polímeros, bioquímica, biofísica e ciências médicas (SHIBAYAMA ET. AL, 2006).

Apesar do espalhamento da luz ser aleatório, seu estudo possibilita a obtenção de importantes informações da espectroscopia de correlação dos fótons através de

técnicas estatísticas, como o valor médio das partículas. A intensidade de luz captada pelo DLS age como uma flutuação em função do tempo. Tal flutuação pode ser diretamente relacionada com o movimento browniano das partículas espalhadoras, causada pelas flutuações térmicas das moléculas do solvente (YAMAMOTO et. Al, 2002).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 INSTRUMENTAÇÃO

Para a digestão das amostras foi empregado um forno micro-ondas da marca Milestone (modelo Start D) equipado com tubos de Teflon®, possuindo capacidade para a decomposição de até 10 frascos simultaneamente. Esse equipamento possui uma potência máxima de 1200 W e a indicação de limite de volume que varia entre 8 e 12 ml. O forno utilizado é equipado com sensor de temperatura para o devido monitoramento da mesma ao longo dos procedimentos.

As determinações dos teores de C, Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, foram realizadas no espectrômetro de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) da marca PerkinElmer (modelo Optima 7000), com as linhas espectrais adequadas para cada elemento, segundo a tabela 2.

Tabela 2 – Comprimentos de onda dos elementos analisados no ICP OES

Elemento	λ (nm)
C	193,030
Cd	214,440
Co	228,616
Cu	327,393
Fe	238,204
Mn	257,610
Ni	231,604
Pb	220,353
Zn	334,501

Fonte: A autora (2022).

As leituras foram realizadas na configuração axial, com o comprimento de onda variando de 160 a 900 nm. O equipamento também conta com: sistema de detectores de estado sólido CCD, sistema ótico purgado com argônio, ótica Echelle, sistema de introdução de amostra emprega câmara Scott e nebulizador fluxo cruzado. Os parâmetros operacionais são descritos na tabela 3.

Tabela 3 – Condições operacionais do ICP OES

Parâmetro	Medida
Potência RF	1,3 kW
Vazão do gás de nebulização	0,8 L.min ⁻¹
Vazão do gás auxiliar	0,2 L.min ⁻¹
Vazão do gás do plasma	15 L.min ⁻¹
Taxa de aspiração da amostra	1 L.min ⁻¹
Replicatas	3

Fonte: A autora (2022).

4.2 MATERIAIS E REAGENTES

Os materiais de vidro e de plástico utilizados foram lavados com água, colocados em banho de HNO₃ 10% (v/v) por, no mínimo, 24 h e lavados com água destilada (destilador da marca Quimis, do tipo Pilsen – Q341). Água destilada também foi utilizada para o preparo de soluções de referência e para a diluição das amostras analisadas. Para a decomposição das amostras de óleo, foi utilizado o HNO₃ P.A, da marca Alphatec (São Paulo) e H₂O₂ da marca Anidrol.

Para determinar o carbono residual, foi preparada uma solução estoque de concentração 50.000 mg.L⁻¹ de carbono com D-glicose anidra P.A (Dextrose) da marca Synth (São Paulo), o que equivale a 5% de carbono. A partir da solução estoque foram preparadas soluções padrões nas concentrações de 10, 25, 50, 100, 250, 500, 750, 1.000, 2.000, 3.000 e 4.000 mg.L⁻¹, o que corresponde a teores de 0,001; 0,0025; 0,005; 0,01; 0,025; 0,05; 0,075; 0,1; 0,2; 0,3; e 0,4% de carbono, respectivamente.

Para determinar o teor dos elementos Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn, preparou-se a solução estoque de 10 mg.L⁻¹ a partir do padrão multielementar de 1000 mg.L⁻¹, da marca Inorganic Ventures (USA). Partindo de diluições adequadas da solução estoque de 10 mg.L⁻¹, preparou-se as soluções padrões nas concentrações 0,01; 0,1; 0,3; 0,5; 0,8; 1,1; 2,0; 4,0; e 8,0 mg.L⁻¹ dos analitos. Todas as medidas de massa foram obtidas através da balança analítica de modelo AB204-S, da Mettler Toledo (Switzerland), com precisão de 0,001 g.

Para filtração das amostras após a digestão foram utilizados funis de vidro e papel de filtro qualitativo 80 g, com espessura de 0,2 mm e poros de 40 µm. No ICP OES, argônio, de grau analítico 5.0, foi utilizado como gás de plasma de nebulização e gás auxiliar, shear gas e gás de purga.

4.3 DESCRIÇÃO DAS AMOSTRAS

As 16 amostras de óleo oriundas do derramamento de 2019 foram obtidas nas praias do litoral de Pernambuco: Porto de Galinhas, Itapuama e Gaibu. Também foram obtidas amostras da praia do Leão, em Fernando de Noronha, advindas de uma grande mancha de óleo que surgiu na região em 2021. A identificação das amostras, assim como seu local de origem estão contidas na tabela 4.

Tabela 4 - Local de origem e identificação das amostras de óleo

Amostra	Local	Identificação
1	Porto de Galinhas	-
2	Itapuama	-
3	Gaibu	Toca do caranguejo 1
4	Gaibu	Toca do caranguejo 2
5	Gaibu	Toca do caranguejo 3
6	Gaibu	DEO 1
7	Gaibu	DEO 2
8	Gaibu	Petro Coral
9	Fernando de Noronha	Mangue (submerso)
10	Fernando de Noronha	Leão 1
11	Fernando de Noronha	Leão 2
12	Fernando de Noronha	Leão 3
13	Fernando de Noronha	Leão 4
14	Fernando de Noronha	Leão 5
15	Fernando de Noronha	Leão 6
16	Fernando de Noronha	Leão 7

Fonte: A autora (2022).

4.4 TESTES INICIAIS E PREPARO DE AMOSTRAS

Os testes iniciais de preparo das amostras foram realizados com a amostra 1, por ser a mais densa visualmente e provavelmente, a mais difícil de digerir, devido às suas características físicas. Tais testes foram realizados a fim de definir uma condição inicial para a digestão completa das amostras estudadas. O parâmetro preliminar para

avaliação da eficiência de digestão nos testes iniciais foi o visual, no qual as amostras com um digerido límpido e incolor foram consideradas aquelas nas quais aconteceu a decomposição completa. As decomposições foram realizadas nas condições descritas na tabela 5.

Tabela 5 - Potência, rampa, temperatura e tempo para a decomposição da amostra de óleo

Etapa	Potência (W)	Rampa (min)	T(°C)	Tempo de permanência (min)
1	1050	20	200	15
2*	0	-	-	20

F onte: A autora (2022). * etapa de resfriamento

A massa das amostras de óleo foi previamente pesada diretamente em frascos de TFM para a digestão em forno micro-ondas. Aos respectivos tubos, adicionou-se o volume de 5 mL de ácido nítrico, em diferentes concentrações, a massa pré-determinada, e volumes variados de H₂O₂ 30% v/v, de acordo com as condições estabelecidas. Em seguida, as amostras permaneceram em repouso por 10 minutos e, então, foram levadas ao forno micro-ondas, sendo submetidas a um determinado programa de aquecimento.

Após o resfriamento, o digerido é diluído para 25 mL com água destilada em um tubo de polipropileno. O branco foi preparado com a mesma mistura ácida e o programa de aquecimento descritos anteriormente. Todas as amostras foram filtradas para evitar que qualquer material particulado estivesse presente quando as amostras fossem injetadas no ICP OES, evitando assim possíveis danos.

Mantendo, os parâmetros mencionados na Tabela 5, realizou-se dois testes para encontrar a melhor condição de decomposição. No teste 1 variou-se a concentração de HNO₃ e fixaram-se as quantidades de amostra e de H₂O₂, como descrito na Tabela 6. O volume de HNO₃ utilizado foi de 5 mL.

Tabela 6 - Concentração de HNO₃, volume de H₂O₂ e massa de amostra empregados no teste 1 de decomposição da amostra de óleo

Condição	HNO ₃ (mol.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mL)	Massa de amostra (g)
1	14,3	4	0,1
2	11,0	4	0,1
3	7,70	4	0,1
4	4,40	4	0,1
5	1,00	4	0,1

Fonte: A autora (2022).

No teste 2, a massa da amostra foi de 0,2 g e novamente manteve-se o volume de H₂O₂ e variou-se a concentração de HNO₃, Tabela 7. O volume de HNO₃ utilizado foi de 5 mL.

Tabela 7 - Concentração de HNO₃, volume de H₂O₂ e massa de amostra empregados no teste 2 de decomposição da amostra de óleo

Condição	HNO ₃ (mol.L ⁻¹)	H ₂ O ₂ (mL)	Massa de amostra (g)
6	14,3	4	0,2
7	10,8	4	0,2
8	7,20	4	0,2
9	3,60	4	0,2

Fonte: A autora (2022).

4.5 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DECOMPOSIÇÕES ÁCIDAS ASSISTIDAS POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

De posse dos resultados dos testes iniciais, foi realizado um planejamento experimental do tipo composto central, do tipo 23 (2 níveis e três fatores) com a inserção de um ponto central, com três repetições neste ponto. O parâmetro de resposta dos ensaios do planejamento foi o teor de carbono dissolvido.

O planejamento foi realizado com o objetivo de avaliar a influência das três variáveis na decomposição das amostras de óleo: massa de amostra, concentração de ácido nítrico e volume de peróxido de hidrogênio adicionado. Lembrando que os

testes e o planejamento foram aplicados à amostra 1. Essas variações foram estabelecidas após as digestões realizadas nos testes preliminares deste trabalho.

O planejamento foi aplicado no intuito de se determinar a melhor condição para a decomposição das amostras de óleo, a fim de determinar os teores de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn nas amostras estudadas. Ele foi realizado com o software Excel, no qual o mesmo foi estruturado e a metodologia de superfície de resposta aplicada. A partir dos dados obtidos com o planejamento. A melhor condição obtida foi aplicada às demais amostras.

4.6 TEOR DE CARBONO DISSOLVIDO

A concentração de carbono dissolvido dos digeridos foi determinada utilizando ICP OES, no comprimento de onda de 193,030 nm e a curva analítica na faixa de concentração de 10 a 4000 mg/L de carbono. O procedimento foi realizado em triplicata para as amostras e brancos analíticos. O teor de carbono dissolvido (MCR) foi realizado nos ensaios do planejamento experimental (GOUVEIA et. al, 2000). O teor de carbono é uma forma de avaliar a eficiência do processo de mineralização da fração orgânica das amostras. Seleciona-se a condição de digestão que apresenta menor teor pois, quanto maior a quantidade de carbono dissolvido na amostra, também maior será o risco de danos ao equipamento.

4.7 ACIDEZ RESIDUAL

A determinação da acidez residual se deu através de titulações ácido-base, com a solução de NaOH 0,1 mol/L. Em um Erlenmeyer de 25 mL, foi adicionado 1 mL do digerido e 3 gotas de solução alcoólica a 1% de fenolftaleína, agitando em seguida o recipiente. Iniciou-se a titulação até que persistisse uma coloração levemente rósea. O volume de NaOH 0,1 mol/L adicionado foi registrado. O procedimento foi realizado em triplicata.

4.8 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Para fins de análise dos resultados gerados pelo ICP OES, faz-se necessário o cálculo dos limites de detecção (LD) e de quantificação (LQ) de cada metal a ser avaliado. O LD é dado pela menor medida de um dado analito que o equipamento pode detectar, mas não quantificar. Já o LQ indica a menor concentração de um analito que pode ser medida pelo equipamento. LD e LQ são calculados, conforme as equações 15 e 16.

$$LD = \frac{3,3 \cdot SB}{m} \quad \text{Equação 15}$$

$$LQ = \frac{10 \cdot SB}{m} \quad \text{Equação 16}$$

Onde SB é o desvio padrão das medidas do branco analítico e m é o coeficiente angular da equação obtida pela curva analítica de cada analito a ser determinado.

4.9 MÉTODO DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO

Não se dispunha de material de referência certificado para o tipo de amostra analisado no trabalho. Por isso, o método de adição e recuperação foi aplicado para avaliar a exatidão do método utilizado nesta pesquisa. O método foi aplicado em dois níveis de concentrações: 1 e 6 mg.L⁻¹ para todos os analitos. A adição foi realizada antes da digestão das amostras e a recuperação foi avaliada de acordo com os resultados obtidos para as amostras no ICP OES.

4.10 MEDIDA DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

Através do método de espalhamento dinâmico da luz (DLS), foram medidos os tamanhos das partículas das amostras 1, 2, 8 e 12. Cada amostra faz referência a uma região avaliada, para que assim se possa ter uma noção do tipo de partícula

encontrado em cada região. Primeiramente as amostras passaram por um banho ultrassônico para fins de homogeneização e, em seguida, foram analisadas no equipamento. O equipamento Zetasizer Nano ZS90 (modelo ZEN3690) foi utilizado para a leitura das amostras. Todas as análises foram realizadas em triplicata. As análises de DLS foram realizadas no Departamento de Ciências Farmacêuticas da Universidade Federal de Pernambuco.

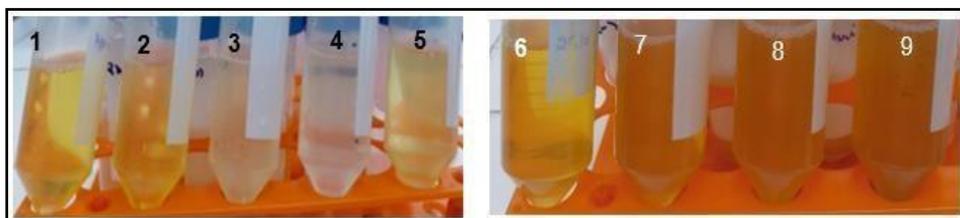
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 TESTES INICIAIS

A finalidade dos testes iniciais foi encontrar a melhor condição de decomposição que, por análise visual, atendesse às características ideais dos digeridos, que se espera encontrar visualmente. Estas características são a obtenção de soluções límpidas, transparentes e livres de partículas sólidas.

Os resultados dos testes 1 e 2 são apresentados na figura 3. Comparando-as, foi possível perceber que as condições de decomposição do teste 1, com menor massa de amostra e concentrações de ácido ligeiramente maiores, apresentam soluções mais límpidas do que as condições de digestão do Teste 2, com o dobro de massa de amostra e concentrações menores que a do Teste 1.

Figura 2 - Amostras de óleo decompostas através dos testes 1 (condições de 1 a 5) e 2 (condições de 6 a 9).



Fonte: A autora (2022).

De acordo com a Figura 3, observa-se a coloração mais escura nos digeridos do teste 2 em comparação aos digeridos do teste 1. Para alguns ensaios do teste 2, após certo tempo, observou-se também o depósito de material particulado no fundo do tubo, o que é um indício de digestão incompleta. Rodrigues (2020) infere que a presença de resíduo após a digestão pode acontecer devido a presença de titânio, silicatos e até outros elementos, mas estes não influenciariam nos objetivos desta pesquisa. Poletti (2014) obteve digestões incompletas em suas amostras, visto que elas também possuíam partículas suspensas amareladas em suspensão, tornando o material dos tubos turvo.

No teste 1, as condições 1 e 2 (Figura 3) coloração amarela clara, mas estão límpidas, transparentes e livre de sólidos, evidenciando que a digestão pôde ter sido

completa. As condições 3, 4 e 5 aparentaram coloração mais límpida, porém, praticamente toda a quantidade de amostra inserida nos tubos antes da digestão estava presente na forma sólida, ao final da digestão. Desta forma, a coloração clara e a limpidez da solução nesses casos aconteceram porque não houve digestão alguma. Isto ocorreu, provavelmente, devido ao uso de baixas concentrações de HNO_3 , as quais não são suficientes para decompor amostras de petróleo.

No teste 2, Figura 3, apenas o ensaio 6 apresentou indícios de digestão, as demais condições se apresentaram todas turvas, evidenciando a digestão incompleta. A ocorrência de digestão apenas na condição 6 (HNO_3 , $14,3 \text{ mol.L}^{-1}$) reafirma a necessidade de utilização de ácido concentrado para decomposição desta massa de amostra (0,2 g).

5.2 PLANEJAMENTO E OTIMIZAÇÃO DAS DIGESTÕES ÁCIDAS ASSISTIDAS POR RADIAÇÃO MICRO-ONDAS

De posse dos resultados dos testes preliminares, foi realizado um estudo para definir a condição ótima de digestão da amostra de óleo, utilizando o método de superfície de resposta (RODRIGUES, 2020). Para esta metodologia, os fatores adotados foram os parâmetros avaliados nos testes preliminares e as variáveis de resposta foram os teores de carbono dissolvido e acidez residual.

Baseando-se nos resultados dos testes preliminares, o ponto superior da massa adotado foi a quantidade de massa que resultou em melhores digestões, 0,1 g. Como ponto central e nível inferior foram adotadas as massas de 0,075 g e 0,05 g, respectivamente.

Para o fator concentração de HNO_3 , o nível superior adotado foi o de máxima concentração de ácido ($14,34 \text{ mol.L}^{-1}$, pois foi como as melhores digestões aconteceram, o ponto central foi dado pela segunda concentração na qual ocorreram boas digestões ($11,34 \text{ mol.L}^{-1}$), e, seguindo o padrão de variação que deve haver entre os níveis, para o inferior foi adotada uma concentração de $8,34 \text{ mol.L}^{-1}$.

Para os níveis do fator volume de H_2O_2 , o volume utilizado nos testes preliminares foi adotado como ponto central (4 mL), e os níveis superior e inferior foram acrescidos e reduzidos em 1 mL, adotando-se os valores de 5 e 3 mL, respectivamente.

Com os níveis definidos, foi possível construir o planejamento fatorial 23, com um ponto central repetido em triplicata, totalizando 11 ensaios. O esquema com os níveis e fatores utilizados são mostrados na tabela 8.

Tabela 8 – Matriz do planejamento fatorial completo aplicado à etapa de decomposição das amostras de óleo cru (Petróleo)

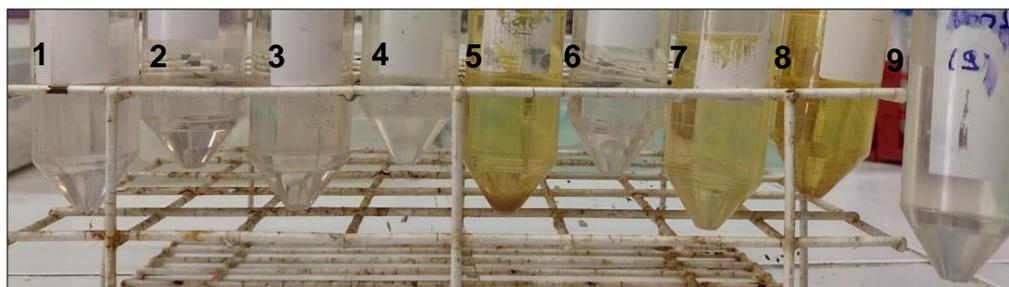
Fator		(-)	(0)	(+)
M:	Massa de amostra (g)	0,050	0,075	0,10
C:	Concentração de HNO ₃ (mol L ⁻¹)	8,30	11,3	14,3
V:	Volume de H ₂ O ₂ (mL)	3	4	5
Ensaio	M		C	V
1	-		-	-
2	+		-	-
3	-		+	-
4	+		+	-
5	-		-	+
6	+		-	+
7	-		+	+
8	+		+	+
9	0		0	0
10	0		0	0

Valor médio ± desvio padrão (n = 3). *digeridos com forte coloração e sólidos em suspensão. Fonte: A autora (2022).

As amostras de óleo foram digeridas e, conforme pode ser observado na Figura 4, somente os ensaios 5, 7 e 8, apresentarem coloração, indício de decomposição incompleta. O ensaio 5 também resultou em corpo de fundo, confirmando possibilidade de digestão incompleta (POLETTI, 2014). Portanto, estes ensaios foram excluídos da análise de carbono e acidez residual. Os demais ensaios resultaram em soluções límpidas, de modo que, se apenas o fator visual fosse levado em consideração, os ensaios 1, 2, 3, 4 e 6 seriam os mais indicados, com destaque para

o ensaio 1 que empregou menor massa (0,05 g), menor concentração de HNO_3 (8,34 mol.L^{-1}) e menor volume de H_2O_2 (3 mL).

Figura 3 - Amostras de óleo digeridas a partir do planejamento de experimento mostrado na Tabela 8. Ensaios de 1 a 9, com variação de: massa de amostra (0,05; 0,075 e 0,10 g), concentração de HNO_3 (8,34, 11,34 e 14,34 mol.L^{-1}) e volume de H_2O_2 (3, 4 e 5 mL).



Fonte: A autora (2022).

No entanto para avaliar qual o melhor ensaio para se reproduzir nas demais amostras, além da eficiência de digestão, foram avaliados o carbono residual e a acidez residual de cada ensaio (KRUG; ROCHA, 2019).

5.3 CARBONO DISSOLVIDO

Adotado como uma das variáveis de resposta, o carbono dissolvido foi quantificado nos digeridos dos ensaios a fim de selecionar qual a melhor condição para o planejamento (KRUG; ROCHA, 2019). A concentração de carbono na solução digerida foi determinada por ICP OES, na faixa de 10 a 4000 mg/L de carbono ($S = 433,15C - 2670,9$, onde S é sinal e C é concentração em mg/L, $R^2 = 0,9950$) tendo os valores de LD e LQ de $212.969 \pm 37,784$ mg/kg e $702.656 \pm 124,82$ mg/kg, respectivamente.

Como mostrado na Tabela 9, comparando as 6 situações que resultaram em soluções límpidas após a decomposição, o carbono dissolvido foi ligeiramente semelhante nos ensaios 2, 3, 4, 6 e no ponto central (9), apresentando menor e maior valores para os ensaios 6 e 1, respectivamente.

Como os ensaios 5, 7 e 8 tiveram indícios de digestão incompleta e buscava-se o digerido com melhor resultados para replicar suas condições nas demais amostras, estes ensaios foram excluídos da análise de carbono dissolvido e acidez residual. O teor de carbono dissolvido em cada digerido se encontra na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados de carbono dissolvido para os ensaios do planejamento.

Ensaio	Carbono dissolvido ± desvio padrão (mg.Kg⁻¹)	Carbono dissolvido ± incerteza (%)
1	139874 ± 482	4,5 ± 8
2	75560 ± 43	4,9 ± 0,7
3	78607 ± 57	2,5 ± 0,9
4	69748 ± 53	4,7 ± 0,8
6	53776 ± 6352	3,5 ± 10,1
9	103521 ± 3442	3,4 ± 5,5

Fonte: A autora (2022).

Considerando que a literatura estabelece que decomposições eficientes são obtidas para valores de RCC abaixo de 13%, todos os ensaios estão no nível aceitável, visto que o maior teor de carbono dissolvido em um digerido estava no ensaio 2, num percentual de 4,9% (ARAÚJO et al., 2002). Dentre todos os ensaios, o menor teor de carbono dissolvido se encontrou na amostra 3, que foi cerca de 2,5%. No entanto, uma análise para definir qual o melhor ensaio a ser replicado somente se completa a partir da avaliação da acidez residual dos ensaios realizados.

5.4 ACIDEZ RESIDUAL

A partir da titulação de neutralização e dos cálculos descritos no item 3.15, a acidez residual dos ensaios foi obtida. As titulações foram realizadas somente com as amostras resultantes dos ensaios 1, 2, 3, 4, 6 e o ponto central (9). Os resultados se encontram na Tabela 10.

Tabela 10 – Resultados de acidez residual para os ensaios do planejamento.

Ensaio	Acidez \pm desvio padrão (mol L⁻¹)
1	1,2 \pm 0,48
2	0,60 \pm 0,003
3	0,54 \pm 0,01
4	0,70 \pm 0,13
6	0,96 \pm 0,18
9	1,4 \pm 0,45

Fonte: A autora (2022).

Os resultados de acidez indicam que os ensaios que possuem os menores valores de acidez são 2, 3 e 4. De todos, o digerido com menor acidez é o ensaio 3, que possui o segundo menor desvio padrão em suas medidas e seria o mais apropriado para a decomposição se este fosse o único parâmetro a ser levado em conta. A diluição dos digeridos assegura a inserção de amostras com menos de 10% de acidez em termos v/v, como Garcia (2016) afirma em seu trabalho e também o faz.

Para definir qual o melhor ensaio a ser adotado, deve-se avaliar em conjunto os resultados de carbono e acidez residual. Esta comparação é realizada na tabela 11.

Tabela 11 – Teores de acidez, carbono dissolvido e desvio padrão relativo dos ensaios realizados no planejamento.

Ensaio	Carbono dissolvido \pm incerteza (%)	Acidez \pm desvio padrão (mol L⁻¹)
1	4,5 \pm 8	1,2 \pm 0,48
2	4,9 \pm 0,7	0,60 \pm 0,003
3	2,5 \pm 0,9	0,54 \pm 0,01
4	4,7 \pm 0,8	0,70 \pm 0,13
6	3,5 \pm 101	0,96 \pm 0,18
9	3,4 \pm 55	1,4 \pm 0,45

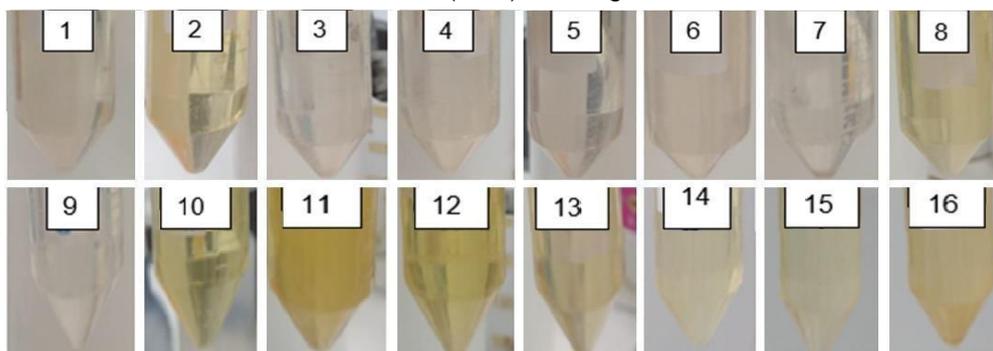
Fonte: A autora (2022).

Comparando os três melhores ensaios (2, 3 e 4), optou-se pelo ensaio 3, devido aos resultados de Carbono dissolvido e Acidez residual serem os menores encontrados. O desvio padrão deste ensaio também é o menor para o carbono dissolvido e o segundo menor para a acidez residual (RODRIGUES, 2020), o que traz mais confiabilidade para os resultados encontrados e para a escolha deste ensaio como a melhor condição de digestão. Sendo assim, a condição do ensaio 3 foi a escolhida para decompor todas as amostras estudadas: massa de 0,05 g de amostra; 14,3 mol/L de HNO_3 ; e 3 mL de H_2O_2 . Vale ressaltar que os resultados de acidez encontrados são considerados baixos (TORRES, 2022), de modo que os digeridos estavam em condições apropriadas para serem inseridos no ICP OES.

5.5 PREPARO DE AMOSTRAS

Com a melhor condição selecionada, as digestões foram realizadas nas demais amostras de óleo originadas dos derrames de petróleo, obtendo-se como digerido final as amostras mostradas na Figura 7.

Figura 4 - Amostras de óleo (1 a 16) digeridas com 5 mL de HNO_3 14,34 mol/L, 3 mL de H_2O_2 (30%) e 0,05 g de amostra



Fonte: A autora (2022).

A partir das imagens, observa-se a decomposição da maioria das amostras. Apenas as amostras 11 e 16 apresentaram aspectos de turbidez. As amostras 2, 8, 10, 12, 13, 14 e 15 apresentaram uma coloração amarelada, mas seus digeridos estão transparentes, límpidos e sem sólidos particulados, o que indica que as digestões foram realizadas com efetividade (POLETTI, 2014). A cor levemente amarelada das soluções digeridas se deve, ao resultado da reação de oxidação dos componentes do

óleo com o ácido nítrico, que pode liberar gases como produto dessa oxidação (RODRIGUES, 2020).

5.6 LIMITE DE DETECÇÃO E LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO

Os resultados de LD e LQ, a equação da curva analítica e os valores de r^2 para os analitos estudados se encontram na Tabela 12.

Tabela 12 - Figuras de mérito do método analítico proposto para a quantificação de metais em amostras de óleo proveniente do derrame em 2019.

Analito	LD (mg.kg ⁻¹)	LQ (mg.kg ⁻¹)	Eq. da curva ^a analítica	r^2
Cd	5,14 ± 3,34	18,2 ± 10,1	S = 80289C -1476,40	0,9949
Co	0,42 ± 0,27	1,45 ± 0,81	S = 83274C -1296,20	0,9963
Cu	3,80 ± 2,47	13,5 ± 7,49	S = 372086C - 5112,30	0,9970
Fe	0,01 ± 0,009	0,05 ± 0,027	S = 173644C - 101007	0,9951
Mn	0,43 ± 0,23	1,29 ± 0,72	S = 1x10 ⁶ C + 522,75	0,9998
Ni	2,79 ± 1,61	8,77 ± 4,87	S = 53826C +153,97	1,0000
Pb	7,48 ± 4,42	24,1 ± 13,4	S =7330,71C - 27,56	0,9998
Zn	13,4 ± 7,90	43,1 ± 23,94	S = 13682C + 95,24	0,9996

Fonte: A autora (2022).^a S é sinal e C é a concentração, em mg L⁻¹.

Os valores de r^2 variaram de 0,9949 a 1, indicando a adequação das curvas ao modelo linear (Torres, 2022). Os valores de LD variaram de 0,01 (Fe) até 13,4 mg kg⁻¹(Zn).

Deste modo, os valores de LD serão parâmetro para avaliação e classificação das respostas dos teores elementares obtidas pelo ICP OES. Os limites estabelecidos indicam que a técnica utilizada é bastante sensível devido a seus baixos valores.

5.7 DETERMINAÇÃO DO TEOR DE METAIS DAS AMOSTRAS: ICP OES

O método desenvolvido foi aplicado em amostras reais de óleo proveniente do derrame de 2019. Foram determinados Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn em 16 amostras de óleo empregando a técnica de ICP OES (Tabela 13).

Tabela 13 - Composição multielementar das amostras de óleo, em mg/kg.

Am.	Co	Fe	Mn	Ni	Zn
1	<LD	214± 0,005	9,59± 0,25	38,3± 0,42	42,8± 2,3
2	<LD	894± 0,016	20,5± 0,62	20,9± 0,14	<LD
3	<LD	7430± 0,163	48,6± 1,04	<LD	<LD
4	<LD	9677± 0,210	75,6± 0,51	3,02± 0,03	<LD
5	<LD	9740± 0,201	76,9± 0,16	4,70± 0,02	<LD
6	<LD	11680± 0,220	112± 1,04	3,38± 0,02	<LD
7	<LD	9502± 4,201	51,5± 0,32	<LD	<LD
8	<LD	415± 3,009	29,7± 0,83	34,1± 0,42	<LD
9	0,912± 0,014	990± 3,020	83,7± 0,42	4,13± 0,15	<LD
10	0,450± 0,032	782± 5,015	58,2± 0,73	20,2± 0,15	<LD
11	0,738± 0,027	695± 4,014	64,6± 1,35	21,7± 0,36	<LD
12	<LD	2285± 5,007	60,0± 1,35	21,5± 0,20	<LD
13	<LD	488± 5,011	36,9 ± 3,01	17,0± 0,59	<LD
14	<LD	823± 5,022	<LD	<LD	<LD
15	<LD	528± 5,020	<LD	5,46± 0,30	<LD
16	<LD	559± 6,012	<LD	7,85± 0,09	<LD

Fonte: A autora (2022).

Nenhuma amostra estudada continha Cd, Cu e Pb acima do limite de detecção, de modo que as amostras de óleo analisadas não podem ser caracterizadas pela presença destes. Então, os metais citados acima não foram incluídos na tabela de resultados. Neves (2008) também obteve, como resposta de seu trabalho, teores de cádmio abaixo do limite de detecção estimado em seu trabalho, o que indica que, em alguns tipos de petróleo, teores de Cádmio abaixo do LD podem ser comuns, podendo as amostras serem identificadas pela sua ausência.

Lima (2010) conseguiu verificar a contaminação de sedimentos por petróleo e derivados através da presença de uma composição isotópica de Pb nos locais contaminados pelo óleo.

Poletti (2014) e Neves (2008) puderam caracterizar as suas amostras de óleo através do Pb, pois encontraram concentrações deste metal acima do limite detectável estipulado em suas pesquisas. Se a presença de Pb fosse característica de todos os tipos de petróleo, esperava-se que a mesma caracterização pudesse ser realizada com as amostras deste trabalho. Porém, a diferença entre o petróleo analisado por Lima (2010) e o desta dissertação impede que tal tipo de identificação seja realizado,

pois os óleos aqui avaliados não possuem teores de Pb detectáveis. Apenas a amostra 1 continha Zn acima do LD, as outras estavam todas abaixo do limite de detecção calculado. Poletti (2014) não encontrou teores de Zn acima do limite de detecção calculado em suas amostras de petróleo. Por serem óleos diferentes, não se pode afirmar que todo tipo de Petróleo terá tal característica, mas o acontecimento do mesmo fato em óleos variados traz um indício de que alguns óleos podem ser caracterizados pela ausência deste elemento em sua composição.

Um elevado teor de ferro foi detectado em todas as amostras de óleo, como Silva (2012) também encontrou em seu trabalho. Este resultado indica a possibilidade de os petróleos de diversos tipos serem identificados pela presença de Fe em sua composição. Uma forma de diferenciação entre óleos a partir das concentrações de ferro existentes em cada um seria através do alto ou baixo teor de Fe contido nas amostras, visto que, neste trabalho, os resultados das concentrações de ferro por amostra variaram de 214 a 11680 mg de Fe/ Kg de óleo. Um dos motivos da presença de Fe em altas quantidades no óleo se deve a possíveis corrosões ocorridas em equipamentos utilizados para a extração do petróleo (BARBOSA, 2010).

Somente 3 amostras continham Mn abaixo do LD calculado. As demais amostras continham quantidades consideráveis de Mn, como também detectado por Bizzi (2009), que estudou técnicas para a determinação de Mn e Ni em coque de petróleo. A presença de manganês em derivados de petróleo carrega um indício da presença deste metal, provavelmente em maiores quantidades, no óleo bruto que originou tais subprodutos. Então, óleos de diversas origens, assim como seus derivados, podem ter como uma de suas características a presença de manganês em sua composição. Não se pode afirmar que o mesmo ocorrerá para todos os tipos de petróleo mundialmente encontrados, mas pode-se indicar a tendência de tal fato acontecer devido às amostras avaliadas nesta pesquisa e à literatura estudada.

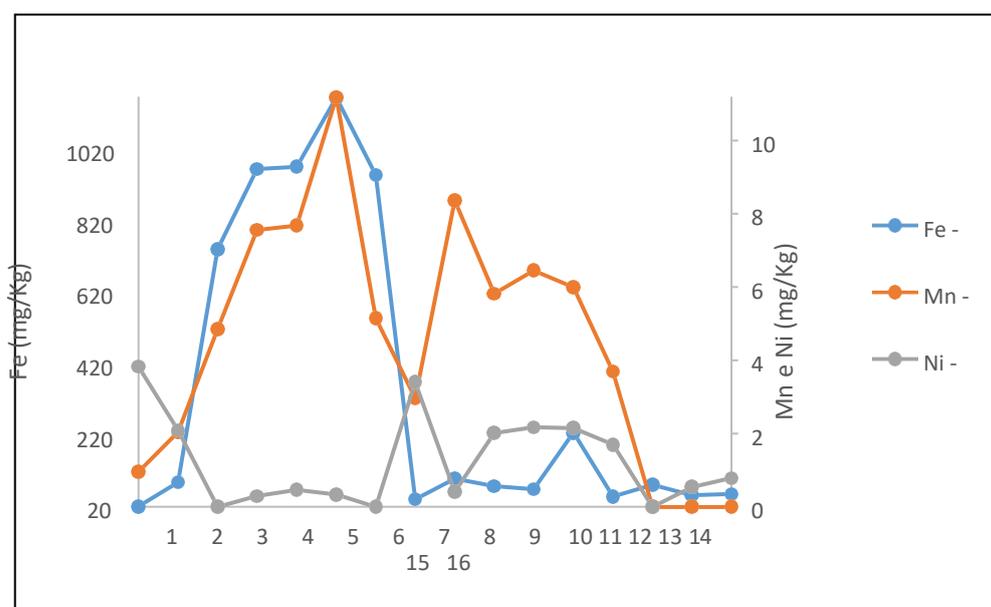
À exceção das amostras 9, 10 e 11, provenientes da praia do Leão, todas as amostras estavam com seus teores de Co abaixo do LD. Deste modo, apenas 3 amostras tiveram teores de cobalto acima do limite detectável calculado neste trabalho, variando de 0,450 a 0,912 mg/kg. Poletti (2014) e Neves (2008) obtiveram resultados diferentes do citado para os óleos que analisaram, pois ambos encontraram teores de tal elemento acima do limite de detecção estipulado por cada um. Essa variação de concentração de Co de acordo com o tipo de petróleo estudado faz com que o mesmo não possa ser considerado um marcador para o petróleo, visto

que o mesmo não é encontrado em todos os tipos de petróleo, ainda que as amostras sejam coletadas em épocas próximas e de locais próximos. Deste modo, a presença de Co não pode ser utilizada como parâmetro para a caracterização de óleos brutos de forma geral.

Em apenas 3 amostras (3, 7 e 14), os teores de Ni estavam abaixo do limite detectável pelo ICP OES. Todas as outras amostras continham Níquel em concentrações acima do LD, reforçando a abordagem que Barbela (2014) traz a respeito da presença deste elemento no petróleo, considerando-o um marcador para tal material, o que ocorre devido a presença dele em grande quantidade como heteroátomo de compostos voláteis do óleo. Sendo assim, o Ni, por ser encontrado em óleos de diversas origens e em teores consideráveis, pode ser considerado um marcador do petróleo, de modo que sua presença deve acontecer na maioria das amostras de óleo avaliadas.

A análise através de um gráfico de dispersão em linhas contínuas possibilita a observação de quais metais mais influenciam em cada amostra, assim como quais as predominâncias de metais nas amostras de acordo com a localidade, e quais amostras mais se assemelham entre si.

Figura 5 - Gráfico de dispersão em linhas contínuas relacionando os teores de Fe, Mn e Ni nas amostras em estudo.



Fonte: A autora (2022).

A partir da análise do gráfico, na Figura 6, percebe-se que nas amostras de número 3, 4, 5, 6 e 7 existe uma maior concentração de Fe, teores médios de Mn e baixos teores de Ni. Então, pode-se dizer que 5 das 6 amostras de Gaibu tendem a serem caracterizadas pela presença, principalmente, de ferro em sua composição.

As amostras 9 e 12 possuem concentrações elevadas de Mn e de Fe, e baixo teor de Ni, sendo elas caracterizadas por esta composição elementar. A amostra 14 possui apenas Fe em sua composição, segundo a análise gráfica. Já as amostras 10, 11 e 13, assim como a amostra 2 (de Itapuama), possuem Ni em baixas concentrações, Mn e Fe em concentrações consideráveis, sendo caracterizadas por esta composição elementar. Já as amostras 15 e 16 são caracterizadas por teores médios de ferro, baixa presença de níquel e ausência de Mn em sua composição. A partir da análise geral das amostras de 9 a 16, percebe-se que, apesar de terem sido coletadas no mesmo local, elas variam em sua composição elementar principal, tendo como único ponto em comum teores de Fe consideráveis em todas elas.

As amostras 1 e 8 se assemelham bastante em sua composição elementar, possuindo concentrações médias de Fe, e moderadas de Ni e Mn. Com isto, entende-se que, apesar de serem oriundas de locais diferentes, as amostras tendem a terem se originado de um mesmo tipo de óleo, devido a sua similaridade composicional. Percebe-se também que a amostra 8, de Gaibu, difere-se das demais amostras deste lugar por possuir um teor elementar moderado de Ni.

Analisando a relação entre as amostras 2, 10, 11 e 13, percebe-se que, apesar de terem sido coletadas em locais e épocas diferentes, elas possuem uma similaridade composicional, tendendo a serem associadas em relação ao tipo de óleo que deu origem às mesmas.

Em suas pesquisas, Poletti (2014) e Neves (2008) determinaram os teores dos analitos Cd, Co, Cu, Ni, Pb e Zn, presentes em diferentes tipos de petróleo. A comparação entre o resultado obtido neste trabalho com os óleos encontrados em algumas praias e mangues de Pernambuco e os valores encontrados por estes trabalhos (Rio Grande do Sul e Pará) se encontram na tabela 14.

Tabela 14 - Comparação entre os teores, em mg/kg, de elementos encontrados nas amostras deste trabalho e dos trabalhos de Poletti (2014) e Neves (2008).

Analito	Poletti (2014) (mg/Kg)	Neves (2008) (mg/Kg)	Este trabalho (mg/Kg)
Cd	15	0,50	<5,14
Co	0,15	13	0,450-0,912
Cu	3132	35	<0,42
Fe	-	-	214-11680
Mn	-	-	9,59-83,7
Ni	17,54	13	3,02-38,3
Pb	20	17	<7,48
Zn	16	60	<LD – 42,8

Fonte: A Autora (2022).

Comparando as concentrações mostradas na tabela 14, percebe-se que o teor de Co encontrado no petróleo deste trabalho está próximo das concentrações encontradas em óleos avaliados por Poletti (2014), de modo que se encontra uma tendência da presença dessa faixa de concentração em óleos de variadas origens, podendo esta ser abordada como uma característica geral em alguns tipos de petróleo.

As concentrações de Cd e Zn encontrada neste trabalho se aproxima dos teores apresentados por Neves (2008), de modo que se observa uma possibilidade da caracterização de diferentes tipos de petróleo pela presença dessa faixa de concentração de Cd.

Ainda comparando os teores da tabela 14, observa-se que as concentrações de Ni encontradas neste trabalho estão próximas daquelas obtidas em óleos analisados por Poletti (2014) e por Neves (2008), havendo então a probabilidade da presença desse teor em óleos de variadas origens ser tratada como uma característica geral em amostras de óleos diversos.

O mesmo não se pode inferir dos elementos Cu e Pb, que foram encontrados em concentrações variadas nos trabalhos em comparação. Já Fe e Mn foram elementos que tiveram suas concentrações determinadas nos trabalhos de Poletti (2014) e de Neves (2008), não sendo possível realizar esta abordagem comparativa para os mesmos neste caso.

5.8 TESTES DE ADIÇÃO E RECUPERAÇÃO

Como não se dispunha de material certificado para verificar a exatidão do método e o procedimento realizado neste trabalho foi adaptado de outras metodologias, testes de adição e recuperação foram executados a fim de verificar a exatidão do método.

A adição foi realizada em dois níveis de diferentes concentrações: 1 e 6 mg.L⁻¹, para todos os analitos. Para esta etapa, a mesma amostra utilizada para o planejamento de experimentos (amostra 1) foi escolhida e os analitos foram adicionados.

Foram adicionados 80 µL de solução contendo Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb e Zn às amostras selecionadas, totalizando 0,64 mL, o que equivale a quase 10% do volume utilizado nas decomposições realizadas. A amostra passou por digestão ácida em forno micro-ondas e teve as quantidades de metais mensuradas no ICP OES. Os resultados se encontram descritos na tabela 15.

A tabela 15 mostra que os resultados de recuperação obtidos estavam entre 74,5 (± 1,2) % e 126 (± 2) %. A agência de proteção ambiental dos Estados Unidos afirma que teores de recuperação entre 75% e 125% são aceitáveis quando a técnica de ICP OES é aplicada (US-EPA, 2018). Deste modo, pode-se concluir que a técnica foi aceitável, sendo a exatidão do método confirmada através dos resultados obtidos.

Tabela 15 - Resultados do teste de recuperação (%)

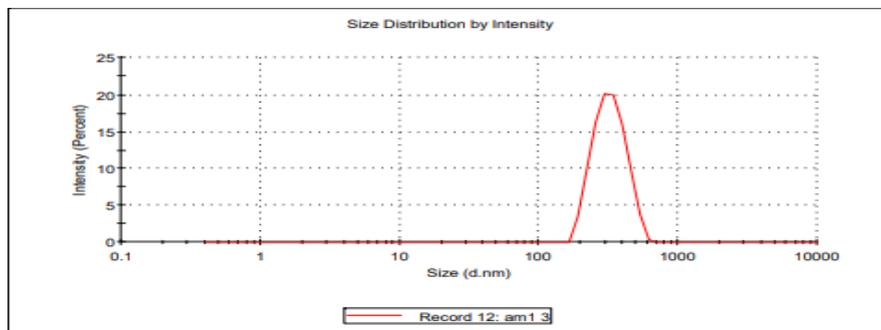
Nível	Recuperação (%)							
	Cd	Co	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Zn
1	97,7 ± 1,6	99,1 ± 1,6	86,7 ± 1,4	120 ±2	124 ±2	125 ±2	95,6 ± 1,5	125 ±2
2	100 ± 2	99,5 ± 1,6	74,5 ± 1,2	126 ±2	124 ±2	105 ±2	86,1 ± 1,4	103± 2

Fonte: A autora (2022).

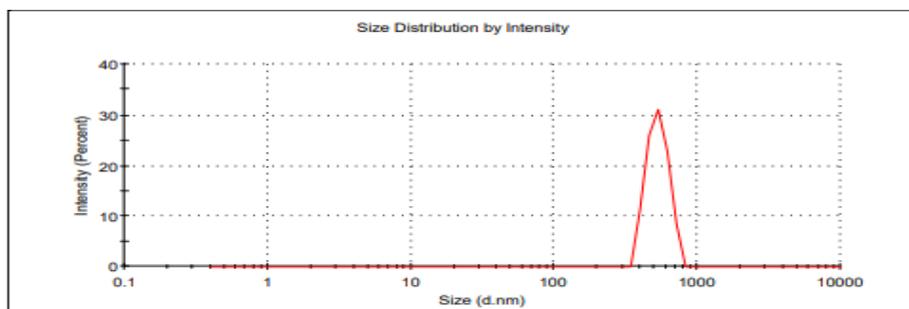
5.9 MEDIDA DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS

O tamanho das partículas foi medido por DLS, em quatro amostras. Selecionouse uma amostra de cada praia: amostras 1 (Porto de Galinhas), 2 (Itapuama), 8 (Gaibu) e 12 (Fernando de Noronha). Antes da análise de DLS, as amostras foram sonicadas por 20 minutos, para efeitos de agitação e homogeneização das mesmas. A figura 11 mostra a distribuição do tamanho das partículas de cada amostra e sua distribuição por intensidade.

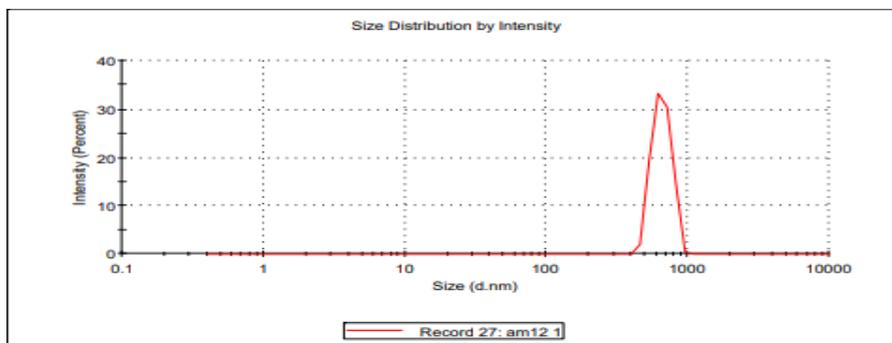
Figura 6 - Resultado da análise de DLS para as amostras de óleo a)1; b)2, c) 8e d) 12.



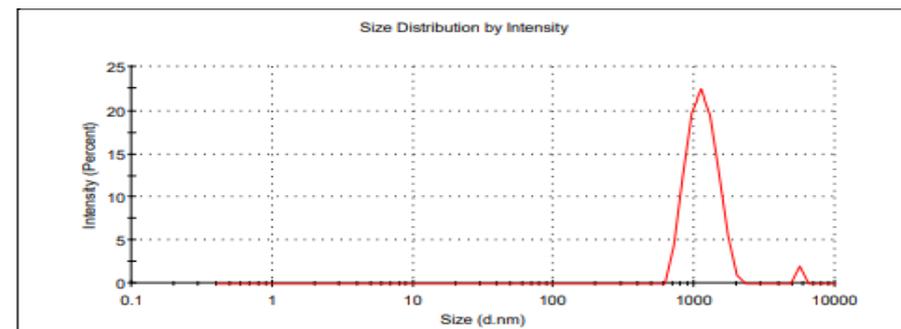
(a)



(b).



(c)



(d). Fonte: A autora (2022).

Os resultados da figura 11a mostram que a distribuição das partículas da amostra 1 ocorre em apenas um pico, que acontece num comprimento de onda médio de 336,05 nm e que corresponde ao tamanho médio das partículas. O mesmo ocorre com as partículas da amostra 2, figura 11b, cuja análise acusa que as partículas possuem um tamanho médio de 540,4 nm. Os resultados das amostras 1 e 2 indicam uma homogeneidade na distribuição do tamanho de suas partículas, pois todas são representadas em um mesmo pico e com tamanhos bem próximos em suas replicatas. Amostras com essas características tem uma análise por ICP OES eficaz (OLIVEIRA et. Al, 2018).

Os resultados referentes à amostra 8, figura 11c, mostram que as partículas têm suas dimensões divididas em 2 picos. O pico maior engloba partículas com um tamanho médio de 1122,5 nm e são cerca de 97,7% das partículas presentes em solução. Já o segundo pico, corresponde a cerca de 2,3% das partículas, cujo pico corresponde à cerca de 5541,5 nm. Oliveira (2018) afirma que soluções que contenham partículas muito grandes, com tamanhos como 5000 nm, dificultam a eficiência da técnica de ICP OES, pois o movimento mais lento delas faz com que as mesmas não sejam introduzidas e nebulizadas de forma adequada pelo argônio, o que não acontece com partículas de menores dimensões.

Os últimos resultados, referentes à amostra 12, Figura 11d, dois picos foram obtidos como resposta no gráfico, onde o maior pico se refere à 91,9% das partículas, que possuem um tamanho de 921,5 nm, e o menor pico se refere à 8,1% das partículas, com um tamanho de 4795 nm.

Resultados como os obtidos pelas amostras 8 e 12 mostram que as partículas maiores do petróleo podem reduzir a eficiência da análise por ICP OES, conforme Oliveira (2018) comenta. Os resultados destas amostras também indicam que não há uma homogeneidade no tamanho de suas partículas, de modo que a variação no

tamanho das mesmas é considerável. Para estudos futuros, deve-se ter cuidado ao analisar amostras com essas características no ICP OES.

6 CONCLUSÃO

Através deste trabalho foi possível avaliar o teor de metais em amostras de óleo advindas de derramamentos de óleo em águas de Pernambuco. Para tal, foi realizado um planejamento fatorial que teve como parâmetros de resposta o teor de carbono dissolvido e a acidez residual dos digeridos.

A condição ótima de digestão foi dada por uma maior concentração de HNO_3 ($14,34 \text{ mol L}^{-1}$), um menor volume de H_2O_2 (3 mL), e uma menor massa de amostra (0,05 g), digerindo por 35 minutos a uma temperatura de 200°C , com potência de 1050 W, onde se encontraram os menores de teores de ácido e de carbono residual, assim como um digerido límpido, transparente e sem sólidos suspensos.

Após quantificação por ICP OES, foi possível identificar que o Fe foi detectado em 100% das amostras, enquanto os metais Mn e Ni estavam presentes em 81,25% das amostras, em concentrações que variaram de 3 à 11680 mg/Kg, de modo que estes teores de metais caracterizaram cada amostra de óleo encontrada.

O gráfico de dispersão em linhas contínuas permitiu caracterizar as amostras e avaliá-las em termos de local de coleta devido aos metais que se faziam presentes em cada uma. Detectou-se ainda que a presença de Fe, Mn e Ni possibilita a rastreabilidade de um local quanto à contaminação por petróleo, pois estes funcionam como marcadores do óleo.

A técnica de adição e recuperação para validação do método foi realizada e verificou-se que a exatidão do método foi comprovada para todos os elementos analisados. A medida do tamanho de partículas permitiu identificar que as amostras apresentaram tamanhos menores que 5000 nm.

6.1 PERSPECTIVAS

Realizar novas análises para verificar a possibilidade de quantificação do Vanádio nessas amostras; Aplicação de outros métodos de decomposição, como a combustão iniciada por micro-ondas, e determinação elementar por meio de outras técnicas analíticas, como a ICP-MS, para a comparação dos resultados finais obtidos em casa situação.

REFERÊNCIAS

ABAC – Associação Brasileira dos Armadores de Cabotagem. O pior desastre com navios petroleiros em décadas. 2020. Disponível em: <https://abac-br.org.br/o-pior-desastre-com-navios-petroleiros-em-decadas/>. Acesso em: 10 de jun. de 2022.

AGENCY FOR TOXIC SUBSTANCES AND DISEASE REGISTRY. (2001). **Toxicological Profile for Cobalt**. Atlanta, U.S. Department of health and human Services. 394 p. ALVES, P.

Mais de 20 toneladas de óleo são recolhidas em praias do litoral pernambucano. (2019a). Disponível em: <https://g1.globo.com/pe/pernambuco/noticia/2019/10/18/mais-de-0-toneladas-de-oleo-sao-recolhidas-em-praias-do-litoral-pernambucano.ghtml> Acesso em: 8 de nov. de 2019.

AMARAL, C. D. B. et al. Determination of carbon in digested samples and amino acids by inductively coupled plasma tandem mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 122, n. 1, p. 29–32, set. 2015.

ANP – Agência Nacional de Petróleo. Exsudação e subsidência ocorrida no Campo de Frade. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. Disponível em: <https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/exploracao-e-producao-de-oleo-e-gas/seguranca-operacional-e-meio-ambiente/campo-de-frade> Acesso em 13 de jun. de 2022.

ARAÚJO, M. E.; RAMALHO, C. W. M.; MELO, P. W. Pescadores artesanais, consumidores e meio ambiente: consequências imediatas do vazamento de petróleo no Estado de Pernambuco, Nordeste do Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 36, n. 1, p.e00230319, set/dez. 2020.

BAIRD, C. (2002). **Química Ambiental**. Porto Alegre: Artmed Editora S.A. 214 p.

BARBELA, P. S. **Determinação de Níquel e Vanádio em Petróleo por GF AAS: Estudo de diferentes métodos de pré-tratamento da amostra**. 2014. Monografia (Graduação). Instituto de química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2014. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/110008>. Acesso em 15 de nov. de 2019.

BARBOSA, V. 10 maiores acidentes petrolíferos da história. Disponível em: <https://exame.abril.com.br/mundo/10-maiores-acidentes-petroliferos-historia-556774/> Acesso em: 3 de abr. de 2020.

BARBOSA, A. C. G. **Caracterização geoquímica marinha e avaliação do impacto das atividades antrópicas e de exploração de petróleo sobre os sedimentos da plataforma continental do Estado de Sergipe e sul do Estado de Alagoas**. 2010. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós- graduação em Química, Universidade Federal de Sergipe, Aracaju, 2010. Disponível em: https://ri.ufs.br/bitstream/riufs/6068/1/ARIADNA_CRISTINA_GOMES_BARBOSA.pdf. Acesso em 15 de nov. de 2019.

BARCELOS, T. D. J. **Cobre: Vital ou Prejudicial para a saúde humana?** 2008. Dissertação (Mestrado), Universidade da Beira interior, Covilhã, 2008. Disponível em: <https://ubibliorum.ubi.pt/handle/10400.6/747>. Acesso em: 02 de jun. de 2022.

BARROS NETO, B.; SCARMÍNIO, J. S.; BRUNS, R. E. (2010) **Como fazer experimentos: aplicações na Ciência e na indústria**. Porto Alegre: Bookman, 407p.

BIZZI, C.; PEDROTTI, M.; OLIVEIRA, JUSSIANE.; BARIN, J.; NOBREGA, J.; FLORES, ERICO M. M. Microwave-Assisted Digestion Methods: Towards Greener Approaches using Plasma-based Techniques. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**. v. 32, n. 1, p. 1448-1467, mar./mai. 2017.

BOSSO, S. T.; ENZWEILER, J. Ensaio para determinar a (bio)disponibilidade de chumbo em solos contaminados: revisão. **Química Nova**, São Paulo. v. 31, n. 2, p. 394-400, jul./ago. 2008.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. BEN 2021, Relatório Síntese. Ano base 2020. Ministério de Minas e Energia, Brasília, DF, 2021. Disponível em: https://www.epe.gov.br/sites-pt/publicacoes-dados-bertor/publicacoes/PublicacoesArquivos/publicacao-601/topico-588/BEN_S%C3%ADntese_2021_PT.pdf

CASTRO. M. V. **Utilização de planejamento experimental para otimizar a produção de metabólitos secundários produzidos por Penicilium sp., isolado do ambiente marinho**. 2015. Tese (Doutorado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015. Disponível em: <https://teses.usp.br/teses/disponiveis/75/75133/tde-20052015-143901/pt-br.php>. Acesso em: 06 de jul. de 2022.

CARMO, E. H.; TEIXEIRA, M. G. Desastres tecnológicos e emergências de saúde pública: o caso do derramamento de óleo no litoral do Brasil. **Caderno de Saúde Pública**, v. 36, n. 2, p.e00234419 out/dez. 2020.

CETESB. Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Ficha de Identificação Toxicológica (FIT) – Manganês. São Paulo-SP, 2012e. Disponível em:

<https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/>. Acesso em: 03 de jun. de 2022.

CETESB – Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. Qualidade das águas superficiais no estado de São Paulo 2015. São Paulo: CETESB, 2016. Disponível em: https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2013/11/Cetesb_QualidadeAguasSuperficiais2014_Pa_rtel_vers%C3%A3o2015_Web.pdf. Acesso 05 de jun. de 2022.

CHAU, F. LIANG, Y. GAO, J. SHAO, X. (2004). **Chemometrics: From Basics to Wavelet Transform**,: New Jersey: Wiley-Interscience, 336 p.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. FIT – Ficha de informação toxicológica - Cádmio. CETESB - Companhia de Tecnologia de Saneamento Ambiental do Estado de São Paulo. Jan. de 2012. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/laboratorios/servicos/informacoes-toxicologicas/>. Acesso: 10 de jul. de 2022.

COMPANHIA AMBIENTAL DO ESTADO DE SÃO PAULO. Significado Ambiental e Sanitário das Variáveis de Qualidade das Águas e dos Sedimentos e Metodologias Analíticas e de Amostragem. CETESB - Companhia Ambiental do Estado de São Paulo. 2009. Disponível em: <https://cetesb.sp.gov.br/aguas-interiores/wp-content/uploads/sites/12/2017/11/Ap%C3%AAndice-E-Significado-Ambiental-e-Sanit%C3%A1rio-das-Vari%C3%A1veis-de-Qualidade-2016.pdf> . Acesso: 12 de jul. de 2022.

COTTON, F. A. WILKINSON, G.; MURILO, C. A. E BOCHMANN, M. (1999) **Advanced Inorganic Chemistry**. 6 ed. New York, John Wiley e Sons. 1171 p.

COUTINHO, S. N. **ESTUDO DE BIOACUMULAÇÃO DE METAIS TÓXICOS E ELEMENTOS TRAÇO EM AMOSTRAS DE MACRÓFITAS AQUÁTICAS FLUTUANTES DO RESERVATÓRIO GUARAPIRANGA, SÃO PAULO - SP, BRASIL**. Dissertação (Mestrado), IPEN, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, São Paulo, 2018. Disponível em: https://inis.iaea.org/collection/NCLCollectionStore/_Public/49/066/49066553.pdf. Acesso em: 08 de jul. de 2022.

DRUZIAN, G. T. et al. Determinação simultânea de metais e enxofre por ICP- OES em resíduos de destilação de Petróleo. **Quimica Nova**, São Paulo. v. 39, n. 9, p. 1065-1070, jun. 2016.

ESER, S.; RIAZI, M. R., AGRAWAL, S. S., PEÑA DÍEZ, J. (2013) **Petroleum refining and natural gas processing**. ASTM International: West Conshohocken, 800 p.

FERREIRA, M. M. C. **Quimiometria: conceitos, métodos e aplicações**. Campinas: Ed. da UNICAMP, 2015, 496 p.

FIGUEIREDO, E. C.; DIAS, J. C.; KUBOTA, L. T.; KORN, M.; OLIVEIRA, P. V.; ARRUDA, M. A. Influence of microwave heating on fluoride, chloride, nitrate and sulfate concentrations in water. *Talanta*, Amsterdam. v. 85, n. 1, p. 2707-2710, 2021.

FLEEGER, J.W. et al. What Promotes the Recovery of Salt Marsh Infauna After Oil Spills? **Estuaries and Coasts**, United States. v. 42, n. 1, p. 204–217, abr. 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s12237-018-0443-2.pdf>. Acesso em: 20 fev. 2022.

GARCIA, M. O. **Preparo de amostras e análise elementar de produtos farmacêuticos**. 2016. Dissertação (Mestrado), Instituto de Química de São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8717?show=full>

GOODHART, R. S. e SHILS, M. E. (1973) **Modern Nutrition in Health and Disease – Dietotherapy**. 5° ed. Philadelphia, Lea e Febiger. 1153 p.

GOUVEIA, S.T.; FATIBELLO-FILHO, O.; NOBREGA, J.A. Infra-red heating as an alternative technique for fast sample preparation, **Journal Brazil Chemical Society**, São Paulo. v. 11, n. 1, p. 261-265, jun. 2000.

G1. Lista de praias atingidas pelas manchas de óleo no litoral. 2020 Disponível em: <https://g1.globo.com/natureza/noticia/2019/10/08/lista-de-praias-atingidas-pelas-manchas-de-oleo-no-nordeste.ghtml>. Acesso em: 20 de set. de 2022.

g1 RN. PF conclui investigação e diz que navio grego foi responsável por derramamento de óleo que atingiu litoral brasileiro. 2021 Disponível em: <https://g1.globo.com/rn/rio-grande-do-norte/noticia/2021/12/02/pf-conclui-investigacao-e-diz-que-navio-grego-foi-responsavel-por-derramamento-de-oleo-que-atingiu-litoral-brasileiro.ghtml> Acesso em: 20 de mai. de 2022.

HARRISON, J.A. “Down Here We Rely on Fishing and Oil”: Work Identity and Fishers’ Responses to the BP Oil Spill Disaster. **Sociological Perspectives**, Oregon. v. 63, n. 2, p. 333-350, Nov. 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0731121419881140>. Acesso em: 20 abr. 2022.

HEIDERSCHEIDT, D. et al. Conceitos aplicados à poluição do solo decorrente do derrame de petróleo e seus derivados. **Revista Maiêutica**, Indaial, v. 4, n. 1, p. 7-14, jan. 2016.

IMO. **Manual on oil pollution**. Section IV, combating oil spills. London. International Maritime Organization, 1998.

KAEFER, E.M.C. et al. **Desastres ambientais e conflitos. Simulação das Nações Unidas para Secundaristas** - 10ª Edição, Brasil. 2011. 33 p. Disponível em: <http://www.sinus.org.br/2011/press/downloads/pnuma.pdf>. Acesso: 15 mar. 2020.

KRUG, F. J.; ROCHA, F. R. P. (2019). **Métodos de preparo de amostras para análise elementar**. Editora SBQ- Sociedade Brasileira de Química, 2ª edição, São Paulo. 575 p.

KUMAR, N. et al. Chemometrics tools used in analytical chemistry: An overview. **Talanta**, Amsterdam. v. 123, n. 1, p. 186-199, jun. 2014.

LIMA, C. S. **DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE CHUMBO E ESTRÔNCIO EM PETRÓLEO E DERIVADOS COMO FERRAMENTA PARA O MONITORAMENTO AMBIENTAL**. 2010. DISSERTAÇÃO (MESTRADO), PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E GEOQUÍMICA, UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ, BELÉM, 2010. Disponível em: <http://repositorio.ufpa.br/jspui/handle/2011/11581>. Acesso em: 16 de jul. de 2022.

MAGRIS, R. A.; GIARRIZZO, T. Mysterious oil spill in the Atlantic Ocean threatens marine biodiversity and local people in Brazil. **Marine Pollution Bulletin**, Amsterdam. v. 153, n. 1, p. 1-3, dez. 2019/fev. 2020. Disponível em: <10.1016/j.marpolbul.2020.110961> Acesso em: 01 de jun. de 2022.

MAGAÑA-HAYNES E SÁNCHEZ-GUILLÉN. Efectos del petróleo crudo cubano sobre los procesos de lixiviación, sedimentación y destilación en nicaro. **Tecnología Química**, v. 35, n. 1, p. 54-62, jan. 2015.

MCCLAIN, C.R.; NUNNALLY, C.; BENFIELD, M.C. Persistent and substantial impacts of the Deepwater Horizon oil spill on deep-sea megafauna. **Royal Society Open Science**, Londres. v. 6, n.1, p. 191164-191173, jul. 2019. Disponível em: <https://royalsocietypublishing.org/doi/pdf/10.1098/rsos.191164>. Acesso em: 20 fev. 2020.

MEDEIROS, M. A. Elemento Químico - Ferro. **Química Nova**. v. 32, n. 3, p. 208- 211, ago. 2010. Disponível em: http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc32_3/11-EQ- 6809.pdf. Acesso em: 28 de mai. de 2022.

MEIRELES, A.J.A. et al. **Parecer técnico-científico acerca dos danos socioambientais provocados pelo derrame de petróleo em 2019/2020 no litoral cearense**. Fortaleza, 2020a.

OLIVEIRA, C. W.; DA SILVA, C. S.; FIGUEIREDO, D. J. F.; NÓBREGA, J. A.; PAIM, A. S. (2018). Direct analysis of deodorants for determination of metals by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. **Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis**. v.155, n. 1, p. 247–252, jun. 2018.

PEREIRA, R.; CRIZEL, MA.; LA ROSA, D.; DOS SANTOS, C.; MESKO, M. Multitechnique determination of metals and non-metals in sports supplements after microwave-assisted digestion using diluted acid. **Microchemical Journal**, Amsterdam. v. 145, n. 1, p. 235 – 241, mar. 2019. Disponível em:<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X18308403>.

POLETTI, J. **Desenvolvimento de metodologia para quantificação de elementos-traço em petróleo usando espectrômetro de massa de duplo foco com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS de duplo foco)**. 2014. Dissertação (Mestrado). Programa de Pós-Graduação em Química. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto alegre, 2014. Disponível em: <<https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/116453>> Acesso em: 03 de jun. de 2022.

PRÁ, D. **Ferro e Estabilidade Genômica: Uma análise nutrigenômica dos efeitos da deficiência e da sobrecarga**. 2008, Tese (Doutorado), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2008.

RODRIGUES, A. S. **Avaliação de metodologia de digestão ácida em amostras de resina de poli (tereftalato de etileno) para determinação elementar por ICP OES**. 2020. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós- graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco Recife, 2020. Disponível em: <https://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/38413>.

RODRIGUES, M. A.; SILVA, P. P.; GUERRA, W. Elemento Químico – Cobre. **Química Nova**. v. 34, n. 3, p. 161-162 , ago. 2012. Disponível em: http://qnesc.s bq.org.br/online/qnesc34_3/10-EQ-37-10.pdf. Acesso em 01 de jun. de 2022.

SALAS, T. et. Al. Evaluación del efecto del cadmio sobre la actividad de fenoloxidasas de tejido caloso de *epithelantha micromeris* inoculado con rizobacterias.. **Revista internacional de contaminación ambiental**, v. 34, n. 4, p. 725-735, jan. 2018.

SANCHEZ, R., TODOLI, J.L., LIENEMANN, C.P., AND MERMET, J.M., Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: a critical review, *Spectrochim. Acta*, Amsterdam, v. 88, n.1, p. 104–126, fev. 2013.

SHIBAYAMA, M. T. KARINO., OKABE, S. Distribution analyses of multi-modal dynamic light scattering data. **Polymer**, v. 47, n. 18, p. 6446-6456, ago. 2006.

SILVA, I. K. V. **Avaliação de metodologia de preparo de amostra de petróleo por digestão ácida auxiliada por microondas para determinação de metais por ICP OES**. Dissertação (Mestrado), Programa de pós graduação em ciência e engenharia de petróleo, Universidade Federal do Rio grande do norte, Natal, 2012. Disponível em: <https://repositorio.ufrn.br/handle/123456789/12979>. Acesso em: 20 de abr. de 2022.

SILVA, J. S. C.; PIKANÇO, J. F.; CALIL, J. G. o grande desastre esquecido: análise preliminar do derramamento de óleo na costa brasileira (agosto/2019 – março/2020) e seus impactos no litoral da Bahia. **Revista UFMG**, v. 27, n. 2, p. 54-79, set/dez. 2020.

SILVA, D. C. P.; MELO, C. S.; OLIVEIRA, A. B.; SANTOS, N. M. M.; PINTO, L. C. Derramamento de Óleo no Mar e Implicações Tóxicas da Exposição aos Compostos Químicos do Petróleo. **Caderno de Saúde Pública**, v. 21, n. 44, out/dez. 2021.

SOUZA, M. O. et al. Otimização dos Parâmetros Operacionais do ICP OES para Determinação de Metais em Petróleo Pesado após Digestão por Micro-ondas. **Revista Virtual Química**. Rio de Janeiro. v. 9, n. 4, p. 1658-1671, ago 2017.

SOUSA, R.A; CAMPOS, N.S.; ORLANDO, R. (2015). Preparação de amostras para análise elementar. Apostila, Universidade Federal de Juiz de Fora. Disponível em: www.ufjf.br.

SPECHT, A.J. et al. Toenail Metal Exposures in Fishermen from Bodo City, Nigeria. **Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology**, S.I. v. 104, n. 1, p.90–95, mai. 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00128-019-02750-7>. Acesso em: 30 de mai. de 2022.

SPEIGHT, J. G. (2001) **Handbook of Petroleum Analysis**, New Jersey: Wiley-Interscience.368 p.

TAKI, M., ASAHARA, T., MANDAI, Y., UNO, T., & NAGAI, M. Discriminatory Analysis of Crude Oils Using Biomarkers. **Energy Fuels**, Canadá. v. 23, n. 1, p. 5003–5011, mai. 2009.

TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M. Acid interferences in atomic spectrometry: Analyte signal effects and subsequent reduction. **Spectrochimica acta**, Part B: Atomic spectroscopy, v. 54, n. 6, p. 895–929, 1999.

TORRES, B. S. S. **Comparação de métodos de decomposição de amostras de sabonetes comerciais e determinação de Cd, Mg, Pb, Sr e Zn por ICP OES**. 2022. Dissertação (Mestrado), Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2022. Disponível em:

[https://attena.ufpe.br/bitstream/123456789/44614/4/DISSERTA%
3O%20Briyitte%20Sofia%20Salazar%20Torres.pdf](https://attena.ufpe.br/bitstream/123456789/44614/4/DISSERTA%c3%87%c3%83O%20Briyitte%20Sofia%20Salazar%20Torres.pdf). Acesso em: 02 de abr. de 2022.

US-EPA: United States Environmental Protection Agency –**Method 6010D (SW- 846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry**. (Update VI, Revision 5) Disponível em: <https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-12/documents/6010d.pdf>. Acessado em julho de 2022.

VIGGIANO, G. HPA: Substância cancerígena invisível do petróleo que atinge o Nordeste. Disponível em: [tps://revistagalileu.globo.com/Ciencia/Meio-Ambiente/noticia/2019/11/hpa-substancia-cancerigena-
invisivel-do-petroleo-que-atinge-o-nordeste.html](tps://revistagalileu.globo.com/Ciencia/Meio-Ambiente/noticia/2019/11/hpa-substancia-cancerigena-invisivel-do-petroleo-que-atinge-o-nordeste.html). Acesso em: 8 de nov. de 2019.

WANG, N. et al. Robust , Lightweight , Hydrophobic , and Fire-Retarded Polyimide / MXene Aerogels for Effective Oil / Water Separation. **ACS Applied. Materials e Interfaces**, United States. v. 11, n. 1, p. 40512–40523, out. 2019.

WANG, H. et al. Recent advances of chemometric calibration methods in modern spectroscopy: Algorithms, strategy, and related issues. **Trends in Analytical Chemistry**, Amsterdam. V. 153, n. 1, p. 116648-116666, abr. 2022.

WANG, Q., et. Al. Molecular characterisation of soybean polysaccharides: na approach by size exclusion chromatography, dynamic and static light scattering methods. **Carbohydrate Research**, Amsterdam. v. 340, n. 17, p. 2637-2644, dec. 2005.

YAMAMOTO, T. et. Al. Dynamic and static Light scattering study on the sol gel Transition of Resorcinol- Formaldehyde Aqueous Solution. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 245, n. 2, p. 391-396, jan. 2002.

ZÍLIO, E. L.; PINTO, U. B. Identificação e distribuição dos principais grupos de compostos presentes nos petróleos brasileiros. **Boletim Técnico Petrobras**, Rio de Janeiro. v. 45, n. 1, p. 21-25. jan./mar. 2002.