

# 1 Introdução

A demanda para a determinação de elementos-traço em líquidos orgânicos implica frequentemente na determinação de concentrações de espécies metálicas e metalóides em amostras tais como óleos vegetais, produtos derivados de petróleo, matérias primas e produtos da indústria farmacêutica ou produtos alimentícios. Análises desses tipos de amostras orgânicas são um desafio analítico, sendo as técnicas espectroanalíticas amplamente utilizadas. A escolha dos procedimentos de preparação de amostra é crítica para o sucesso de uma metodologia, assim, vários fatores, tais como a simplicidade, custo, tempo de preparação, perigos de contaminação da amostra, fator de diluição, entre outros, devem ser considerados. Em especial, as análises de amostras oleosas e pastosas de petróleo e derivados requerem atenção especial devido à complexidade dessas matrizes, que possuem características tais como: alta volatilidade e/ou viscosidade, requerendo procedimentos apropriados tanto de preparação quanto de introdução no instrumento de medição. Isto significa que uma manipulação prévia é fundamental para transformar essas amostras em formas fisicamente compatíveis com os dispositivos de introdução e também com os sistemas de atomização/vaporização e excitação. O tratamento da amostra deve também vislumbrar a minimização de prováveis interferências da matriz, que afetam as características metrológicas do método analítico. Assim, principalmente no caso das espectrometrias atômicas com fonte de ICP, o tratamento deve minimizar a carga orgânica introduzida, pois esta diminui a estabilidade do plasma, reduz a energia disponível para ionização, excitação do analito e aumenta o sinal de emissão de fundo, facilita a formação de depósitos de carbono em partes críticas do instrumento, que por sua vez, são fatores que estão ligados à sensibilidade do método e relacionados com a viabilização do uso de procedimento de calibração que proporcionem exatidão e precisão dos resultados através de uma boa correlação entre os sinais dos padrões e da amostra.

Muito embora os grandes avanços observados na introdução de amostras (vaporização eletrotérmica ou por ablação a laser, suspensões, etc), grande parte das técnicas espectrométricas requerem que as amostras estejam na forma líquida. Com

ICP OES e ICP-MS, em especial, as amostras precisam ser introduzidas por meio de um sistema nebulizador/câmara de nebulização, para garantir a formação de um aerossol cujas gotículas sejam pequenas o suficiente para alcançar o interior do ICP e serem eficientemente vaporizadas, atomizadas, excitadas e ionizadas.<sup>1</sup>

Matrizes orgânicas são, comumente, analisadas por ICP OES, e em geral, nesses casos, ocorre depreciação do sinal dos analitos. Diferentes pesquisadores têm atribuído este efeito à presença de grande carga de vapores orgânicos que podem absorver energia do plasma, reduzindo sua temperatura de excitação e, conseqüentemente, o sinal analítico. Devido a estas interferências, os parâmetros operacionais do ICP devem ser cuidadosamente selecionados, uma vez que, o plasma se torna menos sensível às interferências de matriz, quando opera sob condições otimizadas<sup>2</sup>. A análise de amostras com grande carga orgânica requer a aplicação de maior potência de radiofrequência (RF), alinhamento apropriado da tocha (altura de observação), assim como a otimização das vazões dos gases, assegurando condições para introdução, dessolvatação, atomização e ionização efetiva da amostra ao longo do canal axial do plasma.<sup>3</sup> A dependência do efeito do material orgânico e das condições ótimas para cada um desses parâmetros influencia também na escolha das linhas analíticas de emissão, as quais devem ser escolhidas preliminarmente.

Boumans e Lux-Steiner<sup>4</sup> estudaram a influência do xileno nas características do ICP, e constataram que a introdução de matéria orgânica no plasma, requer o aumento de até 500 W na potência para que condições de excitação similares às da introdução de amostras aquosas sejam alcançadas. Por causa dos processos de vaporização e dissociação da matéria orgânica, a energia do plasma de argônio gerado pelo campo eletromagnético induzido é absorvida no canal central do plasma, diminuindo sua temperatura e reduzindo assim, o sinal analítico<sup>5</sup>. A potência adicional visa a compensar o aumento da condutividade térmica do material no gás carreador.

No caso de instrumentos com geometria de tocha radial, a altura de observação ótima é a zona analítica na qual existe uma maior razão sinal analítico / fundo ou intensidade líquida para cada um dos elementos estudados. A localização vertical dessas zonas é dependente das condições de operação do plasma, estando diretamente relacionada com as vazões dos gases (carreador e de plasma) e à potência aplicada. Uma vez que há um gradiente de temperatura no plasma, existe uma altura ótima de observação para cada linha analítica<sup>3</sup>.

O perfil de temperatura de um ICP com aerossóis aquosos, exibe um máximo a uma altura de observação de aproximadamente 15 mm, a qual apresenta boa correlação com a maior parte de linhas iônicas de emissão, que tipicamente, também exibem máximo de emissão próximo a esta mesma posição. Com a introdução de material orgânico, a temperatura máxima acontece na faixa de 20 mm, 5 mm acima do observado para solvente aquoso. A diferença máxima de temperatura entre estes dois tipos de solventes é de aproximadamente 1000 K, numa posição 10-15 mm acima da bobina de indução. Logo, a introdução de solvente orgânico diminui a temperatura do plasma e eleva a posição de máxima observação de excitação no plasma<sup>6</sup>.

No caso de ICP-MS, o posicionamento tocha-amostrador é horizontal e uma grande quantidade de carbono proveniente da combustão incompleta do solvente pode penetrar no espectrômetro através da interface sob vácuo, resultando em deposição nas lentes iônicas e obstrução do conjunto amostrador/skimmer, além de outros efeitos não desejáveis. Por esta razão, a oxidação completa do carbono é essencial, o que é obtido com o uso de oxigênio misturado ao argônio.<sup>7</sup>

Como será mostrado mais a frente, apesar da literatura científica indicar muitas estratégias para a determinação de traços de metais e metalóides em amostras orgânicas líquidas e pastosas, esse campo de estudos ainda não se encontra esgotado. Nesses casos, novas propostas metodológicas envolvendo preparação de amostra e otimização instrumental podem trazer vantagens cruciais tanto do ponto de vista prático da utilização de técnicas analíticas de plasma indutivamente acoplado quanto do ponto de vista do desempenho metrológico.

### 1.1.

#### **Petróleo: Análise e especificações**

O petróleo tem sido a substância consumida mais importante na sociedade moderna. O petróleo fornece não apenas matéria-prima para plásticos e outros produtos, mas também combustível para energia, indústria, aquecimento e transporte. A palavra petróleo, derivada do latim *petra* e *oleum*, significa literalmente “pedra de óleo” e refere-se a hidrocarbonetos que ocorrem largamente em rochas sedimentares na

forma de gases e líquidos e semi-sólidos. O petróleo líquido é também chamado de óleo cru para distingui-lo do óleo refinado, produto comercial importante.

A história da análise de petróleo e de seus produtos se iniciou durante a segunda metade do século dezenove. Por exemplo, em 1857 muitos hidrocarbonetos aromáticos do petróleo Burma foram identificados pela formação dos sais de bário de ácidos benzenosulfônicos seguida pela cristalização fracionada<sup>8</sup>. A destilação analítica do petróleo foi também realizada em 1872 por Silliman<sup>8</sup>. Os desenvolvimentos da química analítica do petróleo não pararam desde então. Pode se assumir que a história da análise do petróleo evoluiu com a química analítica, e é correto atribuir à química analítica, uma posição de importância primária, porque apenas através da análise química, pode-se substantiar com lógica, o petróleo em sua variedade de formas e de características.

Petróleo não é um material uniforme, exibindo muitas variações de composição e de propriedades, e estas variações ocorrem não apenas em petróleo de diferentes campos e profundidades de produção do mesmo poço, mas também em função da idade dos campos de óleo. Logo, dois poços adjacentes podem produzir petróleo com características totalmente diferentes. Historicamente, propriedades físicas como ponto de ebulição, densidade, odor e viscosidade, têm sido usadas para classificar óleos. Porém, devido à complexidade molecular do petróleo e óleo pesado, existe mais a ser analisado, identificado e caracterizado do que somente as quatro propriedades citadas.

Análise elementar de petróleo mostra que o mesmo, contém principalmente, carbono e hidrogênio. Nitrogênio, oxigênio e enxofre (heteroelementos) estão presentes em menores quantidades bem como compostos contendo constituintes metálicos, em especial, os elementos como vanádio, níquel, ferro e cobre. A mistura de hidrocarbonetos é altamente complexa. Estruturas parafínicas, naftênicas e aromáticas podem ocorrer na mesma amostra, e a complexidade aumenta com a faixa de ebulição. O conteúdo de hidrocarbonetos pode ser alto como 97 % m/m em óleo cru parafínico mais leve ou cerca de 50 % m/m em óleo cru pesado ou menos de 30 % m/m em betumen<sup>9</sup>.

Para efeito de refino, o valor comercial de um óleo cru depende da sua qualidade e das vantagens econômicas obtidas quando o produto atende à demanda do mercado. Em geral, a refinaria não se preocupa com a natureza química inicial do material, mas com métodos de análise, os quais forneçam informação suficiente para avaliar a qualidade potencial do óleo, para fornecer dados preliminares de engenharia e também

para indicar possíveis dificuldades com manuseio, refinamento ou transporte do petróleo ou seus produtos.

Inicialmente, dependendo do óleo cru, densidade API, conteúdo de enxofre e viscosidade, foram os dados predominantes usados para determinar a qualidade do petróleo.<sup>9-12</sup> Porém, o critério de qualidade de óleos crus mudou, e a incorporação de hidroprocessos (hidrotratamento e hidrocrackeamento) ao cenário da refinaria, tornou-se necessária para obtenção dos mais variados produtos a partir do óleo cru. Informação sobre o conteúdo de hidrogênio permitiu às refinarias, estimar a quantidade de hidrogênio necessária para converter óleo cru a gasolina e diesel, por exemplo. Deste modo, dados de análise elementar se tornam um teste preliminar importante para petróleo. A razão molar hidrogênio para carbono, bem como, a quantidade de enxofre (remoção por conversão a  $H_2S$ ) e nitrogênio (remoção por conversão a  $NH_3$ ), tornaram-se dados importantes. A quantidade de oxigênio recebia menos atenção, mas atualmente, também é considerado um fator importante, devido ao seu potencial para problemas, como corrosão de tubulações, equipamento e reatores, causada por compostos ácidos e seus produtos de degradação. Halogênios de salmoura associada também são efetivos agentes corrosivos. Ao mesmo tempo, a quantidade de metais em matéria-prima petroquímica, tornou-se um importante tópico, por causa da degradação catalítica.<sup>13-15</sup>

Conteúdos de metal abaixo de  $100 \mu g g^{-1}$ , podem parecer insignificantes, porém, quando se considera que operações contínuas e recicladas são empregadas, essas podem causar um aumento da presença de metais no catalisador, tornando-se críticos, superiores a  $1000 \mu g g^{-1}$ , levando à séria perda da atividade catalítica.<sup>13-14</sup> A remoção de enxofre e nitrogênio, como seus respectivos análogos de hidrogênio, pode resultar em deterioração catalítica e freqüentes reposições. A economia do mercado de produção e compra de catalisadores não consegue tolerar freqüente reabastecimento. Assim, a indústria de refino do século vinte, amadureceu e progrediu para incluir matéria-prima petroquímica pesada, como óleo cru pesado e betumen, tornando assim, necessária e convencional, a análise elementar completa. Concentração de compostos de enxofre, nitrogênio e metais no resíduo, e a necessidade de processar o resíduo a combustíveis líquidos (em vez do usual asfalto), adicionaram impulso extra à necessidade em completar dados analíticos<sup>12</sup>. Deste modo, a análise elementar completa de alguma matéria-prima petroquímica, tornou-se um primeiro passo

necessário, ao determinar a qualidade do óleo cru e o comportamento geral de seus constituintes.

Em termos de constituição, independentemente das variações físicas ou químicas, quase todos os petróleos variam de 82 a 87 % (m/m) de carbono e 12 a 15 % (m/m) de hidrogênio, demonstrando que os seus principais constituintes são os hidrocarbonetos, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1: Análise elementar de óleo cru típico (fração de massa em %)<sup>8</sup>

Hidrogênio	11-14 %
Carbono	83- 87 %
Enxofre	0,06 – 8 %
Nitrogênio	0,11 - 1,7 %
Oxigênio	0,1 – 2 %
Metais	Até 0,3 %

### 1.1.1 Constituintes não-destiláveis

Embora, existam tentativas em identificar o material com ponto de ebulição até 705 °C (1300 °F), a natureza dos constituintes químicos nesta faixa de ebulição permanece em parte desconhecida. Deste modo, com base na faixa de ebulição, a faixa mais importante para o químico analítico, tem sido por muitas décadas, o material não-destilável (ponto de ebulição > 565 °C, > 1050 °F), que inclui o gasóleo não-destilável, as resinas e os asfaltenos.

O resíduo não-destilável consiste de moléculas de tão baixa volatilidade, os quais são os mais complexos de todas as frações de óleo cru, consistindo quase exclusivamente de heterocompostos, a maioria dos quais, contém muitos heteroátomos por molécula. Eles tipicamente contam de 30-60 % do enxofre total, 70-90 % do

nitrogênio total, e 80-90 % do total de vanádio e níquel presentes em um óleo cru. Hidrocarbonetos saturados e aromáticos juntos completam apenas um baixo percentual do peso do resíduo não-destilável. Dependendo da fonte e natureza do óleo cru, aproximadamente, 40-70 % (m/m) do resíduo não-destilável pode ser separado como uma fração de asfaleno<sup>8</sup>. Os asfalenos, sendo insolúveis em hidrocarbonetos líquidos de baixo ponto de ebulição, como o n-heptano, são também não-destiláveis, não importando de qual fonte foram isolados.

Os asfalenos diferem em rendimento e composição dependendo não apenas da origem do óleo cru, mas também do tipo de resíduo a partir do qual, o mesmo tenha sido precipitado, o precipitante (n-pentano, n-heptano), e condições de precipitação (razão amostra: precipitante, adição de solventes, como benzeno, temperatura, agitação e tempo de digestão). Asfalenos não formam um grupo único de composto químico ou classe de composto. Eles são rigorosamente definidos como fração de solubilidade. A fração consiste de uma grande variedade de constituintes de estrutura desconhecida e larga faixa de peso molecular. É possível, também, separar a fração asfaleno (incluindo as resinas), em ácidos, bases e espécies neutras. Os asfalenos são reconhecidos como a fração que contém uma alta concentração de heteroátomos e especialmente metais, e a causa de grande efeito adverso no refino do óleo cru.

### 1.1.2

#### **Classificação do petróleo**

Os métodos originais de classificação surgiram devido ao interesse comercial em tipo de petróleo, como um meio de fornecer à refinaria, um guia de condições de processamento. Logo, sistemas baseados na inspeção superficial de uma propriedade física, como densidade específica ou grau API, são facilmente aplicados e são atualmente usados em uma larga escala, para expressar a qualidade de óleos crus. Tal sistema indica apenas o caráter geral de um óleo cru, contudo, genericamente falando, entre óleos crus de uma área particular, um óleo de 40° API (densidade específica = 0,825) é usualmente mais valioso do que um de 20° API (densidade específica = 0,934), por conter uma maior proporção de frações de menor ponto de ebulição (por exemplo a nafta) e menores quantidades dos de maior ponto de ebulição, os constituintes asfálticos (indesejável). Contudo, em termos de classificação de petróleo,

usando a composição elementar, o conteúdo de carbono é relativamente constante, ao passo que, conteúdos de hidrogênio e heteroátomos, são responsáveis pelas maiores diferenças entre as classes de petróleo<sup>15</sup>.

O petróleo pode ser classificado também pela sua composição química. Composição refere-se à mistura específica de compostos químicos que constituem o petróleo. A composição destes materiais está relacionada com a natureza e mistura do material orgânico que gerou os hidrocarbonetos. Composição também é sujeita à influência dos processos naturais, como a migração (movimento do óleo da rocha fonte para rocha reservatório), biodegradação (alteração pela ação de microorganismos), e água de lavagem (efeito do contato com água fluente na sub-superfície). Assim, o petróleo é o resultado da metamorfose de produtos naturais, como um resultado de mudanças físicas e químicas ocorridas pelas condições prevalentes de um local particular<sup>11</sup>.

Petróleo varia em aparência, de um líquido quase incolor e pouco espesso a um óleo espesso (viscoso) quase negro. A densidade específica (15,6 °C) varia correspondentemente de cerca de 0 a 1,00 (57 a 10 °API). A maior parte dos óleos crus encontra-se na faixa de 0,80 a 0,95 (45 a 17 °API). Logo, petróleo varia em composição de um campo de óleo a outro, de um poço a outro, no mesmo campo, e ainda, de um nível a outro, em um mesmo poço. Esta variação pode ser em peso molecular e nos tipos de compostos presentes no petróleo. Deste modo, petróleo pode ser bem descrito, como uma mistura de moléculas orgânicas de uma larga distribuição de tipos moleculares que existem dentro de uma grande distribuição de pesos moleculares.

Os hidrocarbonetos encontrados no petróleo são classificados nos seguintes tipos:

- i) hidrocarbonetos saturados com cadeias normais ou ramificadas, mas sem anel na estrutura (denominados parafínicos);
- ii) hidrocarbonetos saturados, contendo um ou mais anéis, cada qual pode ter uma ou mais cadeia parafínica ou alicíclica (denominados cicloparafínicos ou naftênicos);
- iii) hidrocarbonetos contendo um ou mais núcleos aromáticos, como benzeno, naftaleno, ou sistemas de anéis fenantrenos, que podem ser ligados com (substituídos) anéis naftalenos e/ou cadeias parafínicas (denominados aromáticos)<sup>11</sup>.

### 1.1.3 Elementos-traço em petróleo e sua importância

Nas muitas frações de petróleo e produtos derivados, metais podem ser introduzidos por diversas rotas. Uma delas seria durante o processo de destilação do óleo cru, no qual os compostos organometálicos mais voláteis são transferidos para as suas frações mais leves. A corrosão também pode contribuir na introdução de elementos metálicos nos derivados do petróleo, pois durante longo tempo de estocagem ou processamento, alguns desses elementos podem ser introduzidos como substâncias contaminantes devido à corrosão de tanques e equipamentos. O emprego de catalisadores no processamento das frações, ou mesmo do óleo cru pode ser fonte de metais e metalóides, como por exemplo, a introdução de arsênio e antimônio na gasolina devido ao uso de catalisadores para craqueamento<sup>16</sup>. Em muitos casos, elementos metálicos e metalóides são propositalmente introduzidos em pequenas quantidades nas frações de petróleo, na forma de compostos variados, que possuem funções diversas (antioxidantes, dispersantes, inibidores de corrosão, agentes emulsificantes e antiespumantes). Por exemplo, no caso de óleos combustíveis leves, alguns compostos metálicos de bário, cobre, cobalto, tungstênio, cromo ou ferro, na forma de naftenatos e alquilarilsulfonatos são adicionados como catalisadores de combustão. Já em óleos combustíveis pesados, além dos catalisadores de combustão, que contêm metais, inibidores de corrosão e aditivos anti-atrito, sob a forma de naftenatos de magnésio, cálcio, bário ou zinco, alguns compostos inorgânicos como, carbonatos de cálcio e magnésio, sulfonato ou cloreto de magnésio são tipicamente usados. Esses aditivos são colocados em pequenas quantidades não somente devido ao seu alto custo, mas também para evitar a emissão excessiva desses metais e seus compostos durante a queima dos combustíveis<sup>16</sup>. Arsênio e antimônio podem estar presentes como arsinas e estibinas de baixa massa molecular, e o molibdênio e germânio podem ser encontrados como sais de ácidos carboxílicos.<sup>16-17</sup> O cromo pode estar presente sob a forma não-porfirínica em níveis de concentração na faixa de  $\mu\text{g g}^{-1}$ . Quando na forma hexavalente ou trivalente, o mesmo pode ser liberado ao ambiente em quantidades ou concentrações que podem constituir um perigo à saúde humana.

Em termos de controle das emissões provenientes da queima de combustíveis, a determinação de elementos-traço em óleo cru, óleo combustível e outras frações é de

primordial importância na obtenção de uma avaliação correta do impacto ambiental, principalmente considerando-se regiões de alta concentração automotiva ou nas cercanias de centrais termoelétricas.<sup>18-19</sup> No caso das termoelétricas, os elementos-traço são liberados para a atmosfera na pluma de gases provenientes da queima do combustível. A quantidade dos elementos-traço emitidos para a atmosfera depende da eficiência de retenção na câmara de combustão, que depende de parâmetros ligados ao tipo de caldeira e de combustível utilizado, e da eficiência da coleta no precipitador eletrostático, que, por sua vez, depende da eficiência do precipitador. Quando esses parâmetros são conhecidos, o exame prévio do conteúdo do metal no óleo combustível pode fornecer uma indicação útil sobre a concentração do elemento presente nas emissões<sup>20</sup>. As normas da comunidade européia sobre a emissão desses elementos derivados de usinas de combustão têm pressionado os países europeus a aprovar decretos que limitam a liberação dos elementos tóxicos para a atmosfera, para termoelétricas que funcionam a óleo combustível. Na Europa, os níveis máximos de emissão para vários elementos, de acordo com sua toxicidade relativa são limitados. Por exemplo, para o níquel, que representa um dos elementos a serem controlados em emissões devido aos seus efeitos mutagênicos e carcinogênicos, um limite de  $1 \text{ mg m}^{-3}$  de ar foi estabelecido como o nível tolerável para a respiração. A concentração do vanádio encontrado em combustíveis fósseis líquidos é geralmente maior do que a de níquel, embora sua toxicidade seja consideravelmente menor. No caso da legislação européia, o limite de emissão de vanádio é de  $10 \text{ mg m}^{-3}$ . No caso de óleos combustíveis residuais, a queima de óleos residuais degradados contendo compostos de metais tóxicos, tais como, vanádio, potássio, sódio, entre outros, podem produzir muitos óxidos complexos sob a forma de finas partículas de escória fundida nos gases de queima, resultando em severa poluição atmosférica e problemas de saúde humana.<sup>19,21</sup> Lin e Chiu<sup>21</sup> indicaram que a presença de pentóxido de vanádio em óleos combustíveis acarretaria piores atomizações e reações químicas incompletas, aumentando assim, a formação de monóxido de carbono. Vouk e Piver<sup>22</sup> consideraram que compostos carcinogênicos poderiam originar-se da queima de óleos combustíveis contendo compostos de vanádio, telúrio ou estanho. Doenças incomuns ou um acréscimo do número de mortes podem também ter sido causados pela emissão destes poluentes ao ar em centros metropolitanos ou áreas de grande população<sup>22</sup>.

A presença de espécies metálicas pode ser crítica no desempenho de combustíveis tais como diesel, gasolina e querosene de aviação. No caso do óleo diesel, a presença de espécies químicas contendo Cu, Fe, Ni entre outros, pode ocasionar a catálise de reações de oxidação que diminui o seu desempenho como combustível. Certas espécies metálicas e metalóides, mesmo em níveis de  $\mu\text{g L}^{-1}$ , são responsáveis por catalisarem reações oxidativas em óleo diesel, gasolina, nafta e querosene, reduzindo, com isso, sua estabilidade térmica a uma extensão indesejável<sup>23</sup>. Níquel e vanádio, por exemplo, podem causar falhas em motores de combustão interna. O níquel, como um catalisador ativo de desidrogenação, modifica muito a seletividade do catalisador de quebra tipo zeólita, causando um aumento na formação de coque e hidrogênio e uma conseqüente perda de eficiência da gasolina. Em motores com alta taxa de compressão, a gasolina tende a explodir prematuramente e queimar irregularmente, produzindo uma série de explosões conhecidas como pré-ignição (batida de pino), o que leva a uma significativa perda de potência, podendo ainda causar sérios danos mecânicos à máquina<sup>16</sup>.

Em unidades de refino ou de craqueamento catalítico, vanádio, níquel, ferro e cobre presentes no óleo combustível agem como catalisadores tóxicos (venenos). Vanádio, um dos elementos-traço mais significantes em óleos combustíveis em geral, produz efeitos deletérios nos revestimentos refratários, superfícies de metal de diversos fornos, caldeiras, motores e turbinas. Entre os compostos metálicos contidos em cinzas de óleos combustíveis, pentóxido de vanádio também é considerado como componente corrosivo importante<sup>16</sup>. Níquel e vanádio estão presentes em petróleo como complexos organometálicos em duas categorias: porfirinas e complexos não-porfirínicos. Ambos os porfirínicos e não-porfirínicos podem ser distribuídos em uma larga faixa de ponto de ebulição (350-650 °C), refletindo em variações significativas no peso molecular, estrutura e polaridade. Metais porfirínicos e complexos de metais não-porfirínicos tendem a precipitar como parte do material do asfalto em uma extensão que varia com a fonte do óleo cru<sup>24</sup>.

Os metais afetam adversamente, muitos processos, envenenando catalisadores em refino e causando depósitos em combustão, assim, a ocorrência de constituintes metálicos em óleo cru é de interesse consideravelmente maior, quando comparado às quantidades presentes tão pequenas. Quantidades mínimas de ferro, cobre e particularmente, níquel e vanádio em cargas de estoques de craqueamento catalítico, afetam a atividade do catalisador e resulta em elevada formação de gás e coque, e

rendimentos reduzidos de gasolina. Danos por corrosão podem ser bem severos. A cinza resultante da combustão de combustíveis contendo sódio e especialmente vanádio, que reagem com revestimentos de fornos refratários, reduzindo os pontos de fusão do material dos fornos, causando deterioração dos mesmos. Deste modo, o resíduo de cinza deixado após a queima do óleo cru, é causado pelos constituintes metálicos, parte dos quais, ocorre como sais inorgânicos solúveis em água (principalmente cloretos e sulfatos de sódio, potássio, magnésio e cálcio) na fase aquosa de emulsões de óleo cru. Estes são removidos em operações de desalinização, por evaporação da água e subsequente lavagem da água, ou por quebra da emulsão, causando assim, uma redução substancial do conteúdo mineral original presente no óleo cru. Outros metais estão presentes na forma de compostos organometálicos solúveis em óleo, como complexos, sabões metálicos ou em forma de suspensões coloidais, sendo a cinza total dos óleos crus desalinizados da ordem de 0,1 – 100 mg L<sup>-1</sup>. Metais, são geralmente encontrados na porção não-volátil do óleo cru.<sup>8,25</sup>

Dois grupos de elementos aparecem em concentrações significantes no óleo cru original, associados com tipos de compostos bem definidos. Zinco, titânio, cálcio e magnésio, aparecem na forma de sabões organometálicos com propriedades de superfícies metálicas adsorvidas em interfaces água/óleo e agem como estabilizadores de emulsão. Porém, vanádio, cobre, níquel e parte do ferro encontrado em óleos crus, parecem ser de uma classe diferente, e estão presentes como compostos solúveis em óleo. Estes metais são capazes de complexar com compostos de pigmentos pirrólicos derivados de clorofila e hemoglobina e provavelmente, estejam presentes em planta e em materiais de fonte animal. Um exame nas análises de um número de óleos crus, para ferro, níquel, vanádio e cobre, indica um conteúdo de vanádio, relativamente alto, excedendo, usualmente ao do níquel, embora, o contrário também possa ocorrer.<sup>8</sup> Evidências da presença de zinco, titânio, cálcio e magnésio na forma solúvel em óleo, têm sido também identificadas.

O processo de destilação concentra os constituintes metálicos no resíduo, embora, haja evidências que uma porção dos constituintes metálicos possa ocorrer em destilados, por vaporização dos compostos organometálicos presentes no petróleo. Na verdade, como a quantidade de suspensos é aumentada na destilação á vácuo de óleo cru, a quantidade de constituintes metálicos no óleo suspenso, também é aumentada. A maioria de vanádio, níquel, ferro e cobre em estoques residuais, pode ser precipitada

juntamente com os asfaltenos por solventes hidrocarbonetos. Assim, a remoção dos asfaltenos com n-pentano, reduz o conteúdo de vanádio no óleo em até 95 %, sendo também substanciais as reduções das quantidades de ferro e níquel.

Para obter com maior grau de confiança a composição inorgânica do petróleo, diferentes autores fracionaram amostras de óleo,<sup>26-27</sup> e observaram que os elementos se concentravam nas frações insolúveis em solventes apolares (asfaltenos) e nas frações heteronucleares do tipo resina. Essas observações foram identificadas como indícios de que uma parte dos elementos estaria organicamente ligada a grupos funcionais polares nos asfaltenos. Porém, as geoporfirinas foram as únicas estruturas identificadas como complexantes orgânicos dos metais, e por isso essa hipótese não foi comprovada.

Recentemente, alguns autores têm mostrado que a razão de V/Ni, pode ser utilizada como biomarcador com potencial medição ambiental<sup>28-29</sup>. Cantú e colaboradores, estudaram a potencial lixiviação destes metais da fase óleo para o ambiente, avaliando se a concentração dos mesmos poderia aumentar a níveis tóxicos em águas subterrâneas. Em relação à extração do óleo, e sua deposição acidental em superfícies de sedimentos, decomposição bacteriana, dissolução e oxidação da maioria dos componentes orgânicos e re-mineralização da matriz orgânica, elementos-traço como, vanádio, podem ser incorporados à carga de sedimento, aumentando os níveis em relação ao conteúdo do metal do sedimento local<sup>30</sup>.

Como origem dos elementos-traço nos óleos, Szatmari e colaboradores<sup>31</sup>. e Fonseca<sup>32</sup>, baseados em resultados de óleo das bacias brasileiras, propuseram uma influência majoritária do manto primitivo, indicando uma possível incorporação pós-diagenética dos elementos. O vanádio destacou-se por ser relacionado à biodegradação, outros elementos como Cu, Zn, As e Pb tiveram influência da atividade hidrotermal. Como foi sugerida pelos autores, a incorporação de Co e Mo nos núcleos porfirínicos desmetalizados, seguiria a incorporação de Ni e V, a partir da serpentinização de peridotitos, provavelmente durante os primeiros estágios de aquecimento da catagênese. Essa hipótese corrobora com a observação feita por alguns outros autores,<sup>26-27,33</sup> de que esses elementos distribuem-se de maneira parecida, possivelmente ligados aos mesmos compostos.

Metais como, Ni, V, Cu e Fe, também podem estar ligados efetivamente em moléculas orgânicas, características daquelas encontradas nos asfaltenos e resinas.

Óleos pesados e resíduos contêm proporções de metais relativamente altas, na forma de sais ou como constituintes organometálicos (tais como as metaloporfirinas), as quais são extremamente difíceis de remover da matéria-prima<sup>12</sup>. Porfirinas de Ni e V são comumente encontradas e mostram alta estabilidade térmica, que as permite passar pelo processo de extração, indo diretamente ao processo final. Porfirinas são majoritárias, porém, não são os únicos complexos organometálicos presentes. Os metais podem estar ligados às moléculas presentes em asfaltenos e resinas, simplesmente presos ou livres. Embora, Fe esteja presente como composto organometálico, este ocorre majoritariamente na forma de óxidos acumulados do processo, ou capturados dos oleodutos pelo óleo cru, durante embarcação e transporte<sup>8</sup>.

A estrutura tetrapirrólica das porfirinas é comumente encontrada em todo o tipo de organismo, em compostos que participam da função respiratória através do transporte do oxigênio (hemoglobina, clorofila). Porfirinas de zinco (zinco protoporfirina) foram identificadas como intermediárias na formação da hemoglobina<sup>34</sup>, o que levou a nomear as porfirinas originárias das rochas de petroporfirinas, ou geoporfirinas. Além das geoporfirinas de vanádio e ferro, de níquel e de cobre e zinco<sup>35</sup>, identificadas em folhelhos e óleos, geoporfirinas de vários outros elementos foram detectadas em carvões, como por exemplo, as gálioporfirinas<sup>36</sup>.

Há evidências que as geoporfirinas são derivadas da clorofila-a<sup>37</sup>. Após a perda do magnésio durante o processo de sedimentação, a clorofila-a é submetida a uma série de desidrogenações e decarboxilações até à formação das geoporfirinas. Os grupos ancorados ao núcleo tetrapirrólico das geoporfirinas, são característicos das condições de deposição (condições redox), e podem também ser indicadores de idade geológica<sup>26</sup>. Por exemplo, a presença de núcleos aromáticos policondensados foi preferencialmente encontrada em rochas datadas do Pré-cambriano. As geoporfirinas são, dificilmente separadas, porque estão associadas às frações pesadas e polares dos óleos, o que lhes desfavorece em relação aos biomarcadores de paleoambiente. As geoporfirinas mais comuns em petróleo e folhelhos são as Deoxofiloeritoetioporfirina (DPEP) e a etioporfirina, que complexam o vanádio e o níquel<sup>36</sup>.

Jacobs<sup>27</sup> detectou Mo somente em frações orgânicas e concluiu que o elemento está totalmente ligado à fase orgânica. Alberdi-Genolet e colaboradores<sup>38</sup>, mostraram uma boa correlação entre óleo e rocha para a razão Mo/V. Com base nos cálculos de fator de enriquecimento, que Jacobs sugeriu, a partir da distribuição supostamente

inorgânica de K, novos fatores baseados na hipótese de que Mo é totalmente orgânico. Observou-se, entretanto, que K correlacionava-se com Mo, contradizendo a hipótese inicial de que K seria totalmente inorgânico. Na verdade, a maioria dos elementos se encontraria, pelo menos em parte, ligados a compostos orgânicos. Por isto, seguiriam a distribuição desses compostos e se concentrariam nas frações de asfaltenos e resinas. Os elementos supostamente ligados (de maneira preferencial) à fase orgânica (excluindo os conhecidos V e Ni) foram: As, Se, Co, Cr, Fe, Ga, Na, Sb, Sc, Tb, Th e Zr. Em 1975, Yen<sup>26</sup> também observou isso para Na, Zn, Co, Mn, Se, Br, Hg e As.

A presença de espécies metálicas leva ao estabelecimento de indicadores geoquímicos. Em prospecção do petróleo, a geoquímica inorgânica concentrou-se essencialmente na caracterização das rochas e das águas meteóricas ou de formação. Somente nos últimos anos, graças ao avanço instrumental na medição ao nível de traço, os elementos micro-constituintes dos óleos foram enfatizados. Em geral, os trabalhos mostraram aplicações como indicadores de origem e impressões digitais (fingerprinting) de óleo para determinação de sistemas petrolíferos por correlações óleo-óleo e óleo-rocha<sup>32,39</sup>. No entanto, o vanádio e o níquel se distinguem dos outros elementos por estarem, geralmente, em maiores concentrações e complexados a compostos porfirínicos, os quais seguem a evolução térmica.

As razões V/Ni, Ni/V ou V/ (V+Ni), junto com o teor de enxofre, foram utilizadas com êxito em estudos sobre correlações óleo-óleo e óleo-rocha geradora, visando demonstrar origens semelhantes<sup>40</sup> ou diferentes de óleos<sup>33,38</sup>. Segundo Barwise<sup>41</sup>, óleos de origem marinha teriam uma razão Ni/V inferior a 0,5 enquanto que em ambiente lacustre, ela seria superior a 2, e acima de 5 para os de origem terrestre. As concentrações totais de V e Ni seriam acima de 50  $\mu\text{g g}^{-1}$  em ambiente marinho e abaixo de 5  $\mu\text{g g}^{-1}$  para os de origem terrestre. Porém, esses valores são somente estimativas, sendo que, a idade da rocha e as condições redox do paleoambiente influenciam estas concentrações<sup>30,42</sup>. A relação entre V, Ni e S ainda não é bem entendida. Ela foi primeiramente interpretada como resultante de ligações metal-S<sup>37</sup>, mas poderia ser causada também pela incorporação dos elementos na mesma macromolécula, incluída em estruturas asfálticas de alta massa molecular<sup>43</sup>. O V e o Ni estão essencialmente ligados a núcleos porfirínicos sendo que as concentrações de V e Ni, assim como as razões V/Ni ou Ni/V são usadas como indicadores da origem do petróleo e como indicadores de migração secundária do óleo<sup>172</sup>.

## 1.2 Óleos e gorduras comestíveis

Um grande esforço tem sido devotado na tentativa de descobrir porque algumas gorduras e óleos sofrem mudanças mais rapidamente que outros. Nesse caso, a compreensão dessas mudanças e das suas causas pode indicar como essas podem ser controladas. A avaliação da qualidade das gorduras, em relação à validade, manutenção das propriedades e armazenagem, pode ser feita pela determinação da quantidade de metais presentes, pois a presença de traços de metais em óleos comestíveis é reconhecida por provocarem um efeito na oxidação de óleos e gorduras.

A presença de metais em óleos comestíveis ocorre através de contaminação natural e por introdução durante o processo de refino, branqueamento e desodorização. Alguns destes metais são essenciais para uma dieta saudável (zinco, ferro, cobre, cromo e cobalto), tornando-se tóxicos, apenas em altas concentrações, enquanto outros, não apresentam propriedades benéficas e são exclusivamente tóxicos, por exemplo, chumbo, mercúrio e cádmio<sup>44</sup>. A função nutricional de elementos e a essencialidade de elementos-traço, bem como sua significância bioquímica e patológica aos seres humanos e animais, são bem conhecidas. Existe uma concordância geral, que metais podem reagir diretamente com DNA. O grande número de centros nucleofílicos em ácidos nucleicos, implica em uma alta afinidade para metais. Íons como  $Ni^{2+}$  e  $Cd^{2+}$  podem reagir com os grupos fosfato, bem como com as bases de DNA. Níquel tem sido reportado como responsável por induzir uma variedade de lesões no DNA, e por inibir síntese de DNA após exposição tanto *in vitro* como *in vivo*<sup>45</sup>.

Níveis traço de metais como Fe, Cu, Ca, Mg, Co, Ni e Mn são conhecidos como responsáveis pelo aumento da oxidação do óleo, enquanto outros elementos como Cr, Cd e Pb, são muito importantes na avaliação de sua toxicidade e função metabólica. Específico do refino, é a introdução de níquel,<sup>46</sup> pois a hidrogenação de óleos comestíveis e gorduras tem sido realizada usando catalisadores de níquel. Chumbo e cobre, estão potencialmente presentes em óleos, devido à contaminação ambiental. Ferro e cobre, podem originar de fontes naturais, ou serem introduzidos ao longo da linha de produção<sup>47</sup>. A extensão da contaminação por metal, pode depender também dos ácidos graxos livres presentes no óleo. A presença de metais no óleo refinado final é indesejável, porque os metais podem facilitar a degradação oxidativa do óleo, reduzindo assim, a sua vida útil. Níveis traço de Cu (II) podem catalisar a reação de

oxidação de cadeias de ácido graxo, gerando um efeito deletério no sabor do óleo reduzindo a sua validade. Concentrações esperadas de cobre e ferro em óleo de boa qualidade, usualmente, variam de 0,02 a 0,2  $\mu\text{g g}^{-1}$  e de 2 a 5  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente<sup>48</sup>. A presença de cádmio se dá pelo crescente uso de lodo de esgoto e outros rejeitos em solos agrícolas. Cádmio é absorvido pelas plantas e entra na cadeia alimentar; no homem, é permanentemente retido, devido ao seu metabolismo inerte, e pode causar problemas severos à saúde humana<sup>49</sup>. Zinco (II) em quantidades mínimas é um metal essencial para o corpo humano, além disso, sua presença no solo reduz a absorção do cádmio (II) pela planta<sup>50</sup>. Recentemente, a US Food and Drug Administration, tem expressado interesse em definir nível de exposição ao chumbo a partir de óleos comestíveis, porque mesmo aos níveis de traço, o alto consumo, pode resultar em intoxicação<sup>46</sup>.

La Pera *e colaboradores*<sup>51-53</sup>, reportaram que a contaminação de óleo de oliva por metal, poderia ser devido à presença de metais no solo, água e metabolismo da planta (fatores endógenos) particularmente, para chumbo, presente no ar. Tem sido reportado que a presença de metais-traço em óleos de oliva, está correlacionada às técnicas agrônômicas, métodos de colheita, extração do óleo e procedimentos de acondicionamento (fatores exógenos).

### 1.2.1

#### Fatores biológicos importantes dos metais

O crescente interesse dos nutricionistas, em relação às funções metabólicas dos metais-traço essenciais, está associada com a gênese de doenças coronárias. O risco de mortalidade devido às doenças coronarianas tem sido relacionado à gordura na dieta e à concentração de colesterol no plasma humano. Experimentos com ratos, constataram que a concentração de colesterol no plasma pode ser aumentada por um aumento na razão entre zinco e cobre ingerido<sup>54</sup>. A seguir, as funções metabólicas de metais-traço essenciais são resumidamente descritas:

Cromo – Cromo (III) é um metal-traço necessário para o metabolismo normal do colesterol, gordura e glicose. Deficiências de cromo (III) na dieta produzem elevadas concentrações de circulação de insulina, hiperglicemia, hipercolesterolemia, elevada gordura no corpo, reduzida contagem de espermatozoides e de fertilidade e menor tempo de

vida. Cromo (VI) é irritante à pele e à membrana da mucosa, bem como um poderoso agente oxidante, é reconhecido como carcinógeno pulmonar, pela Agência Internacional em Pesquisa do Câncer e pelo Programa Americano de Toxicologia<sup>45</sup>.

Cobalto – Cobalto é um elemento essencial aos humanos, necessário para a formação da vitamina B12 (hidroxicobalamina), o qual catalisa reações como, síntese de metionina, o metabolismo de purinas e folatos, e a formação de ácido metilmalônico em ácido succínico. Contudo, administração excessiva deste elemento-traço, pode causar reduzida atividade tireoidiana. Exposição ao cobalto tem sido associada com o desenvolvimento de miocardiopatia<sup>45</sup>.

Cobre – Cobre causa problemas para todas as formas de vida. É necessário para um número de enzimas essenciais, incluindo superóxido dismutase (SOD), citocromo c-oxidase, lisiloxidase e ceruloplasmíneo, mas o íon do metal é potencialmente tóxico, porque é um gerador potente de radicais livres. Cobre exerce uma função nas condições neurológicas comuns, como, mal de Alzheimer, o mal de Prion, mal de Wilson e esclerose lateral amiotrófica<sup>55</sup>. A toxicidade do cobre é atribuída pela indução de espécies reativas de oxigênio nas reações tipo Fenton, causando quebras no DNA, bem como danos às membranas e mitocôndria<sup>56</sup>.

Chumbo e Cádmiio – Chumbo e cádmio são largamente dispersos no ambiente. Estes elementos não apresentam efeitos benéficos aos humanos. Contudo, a toxicidade e o perigo resultante à saúde humana de algum contaminante, é função da concentração. É bem conhecido, que exposição crônica ao Cd e Pb pode causar efeitos adversos<sup>57-58</sup>. Chumbo é conhecido por induzir disfunções fisiológicas, bioquímicas e comportamentais em animais de laboratórios e humanos<sup>59</sup>. Chumbo altera atividades antioxidantes por inibição do grupo funcional SH em muitas enzimas, como, ALAD, SOD, catalase, peroxidase glutathiona, e glucose-6-desidrogenase. Pressão oxidativa induzida por chumbo, contribui para a patogênese de envenenamento por chumbo, rompendo o delicado balanço pro oxidante/antioxidante existente nas células de mamíferos<sup>57-58</sup>. Cádmio é um potente veneno para célula, o qual causa diferentes tipos de danos, incluindo morte de célula ou aumento na proliferação de célula. Exposição oral ao cádmio, pode resultar em efeitos adversos em diversos tecidos<sup>60</sup>. Cádmio, também afeta o sistema nervoso, e podem ocorrer desordens neurológicas, tais como, dificuldades de aprendizagem e hiperatividade em crianças. Em células neuronais, cádmio induz pressão oxidativa, a qual produz prejuízo de proteína e

subsequentemente, neurodegeneração. E é também conhecido, por aumentar a produção de radicais livres no cérebro e por interferir no mecanismo de defesa celular contra oxidação.

Ferro – ferro é vital para quase todos os organismos vivos, participando em uma larga variedade de processos metabólicos, incluindo transporte de oxigênio, síntese de DNA e transporte de elétrons. Altas concentrações de ferro podem provocar danos em tecidos, como resultado da formação de radicais livres. Desordens de metabolismo de ferro são doenças humanas muito comuns, abrangendo um largo espectro de distúrbios com diversas manifestações clínicas, variando de anemia a sobrecarga de ferro e, possivelmente, a condições neurodegenerativas.

Manganês – Manganês está presente em metaloproteínas, como, carboxilase piruvato e na enzima citoplásmica, sintetase glutamina. Deficiências de manganês produzem severas anormalidades reprodutivas e esqueléticas em humanos. Altas doses de manganês produzem primariamente, efeitos adversos nos pulmões e no cérebro<sup>45</sup>.

Níquel – Níquel é um elemento essencial para muitos animais, particularmente, para regulação de conteúdo de lipídio em tecidos e síntese de fosfolipídios. Com base em estudos animais, níquel está provavelmente envolvido na ação de bioestanho, folato e vitamina B12. Enzimas contendo níquel incluem desidrogenase de monóxido de carbono, coenzima metil M redutase, hidrogenase e uréase. Compostos de níquel ligam uma variedade de enzimas, incluindo enzimas microsomais hepáticas, bem como enzimas que catalisam metabolismo de carboidrato e o transporte de íons através de membranas.  $Ni^{2+}$  atravessa membranas de células via canais de cálcio e competem com  $Ca^{2+}$  para receptores intracelulares específicos<sup>45</sup>.

Zinco – Zinco é um componente de uma larga variedade de enzimas diferentes, nas quais ele exerce funções catalítica, estrutural e/ou regulatória. Zinco também aparece por ter uma função importante na estrutura e função da biomembrana. O aspecto mais recentemente detectável de deficiência de zinco em crianças é usualmente um declínio na velocidade do crescimento. O apetite pode ser prejudicado, com perda de massa e mudanças no humor marcadas com irritabilidade e letargia. Prejuízo do sistema de imunidade, especialmente, função da célula T, tem sido ligada à aumentada susceptibilidade à infecção<sup>61</sup>. Intoxicação por zinco pode produzir manifestações tanto no trato intestinal como no pulmão. Zinco também exerce uma função importante em vários processos da célula, incluindo síntese do DNA, crescimento, desenvolvimento

da inteligência, resposta comportamental, reprodução, desenvolvimento fetal, formação do osso e cicatrização de ferimento<sup>62</sup>. Quando presente em altas concentrações, zinco é uma neurotoxina *in vitro*. Neurônios corticais de culturas de ratos tornaram-se inchados e granulares em 15 min de exposição a 300-600  $\mu\text{M}$  de zinco, e as células foram completamente destruídas após 24 h<sup>45</sup>. Embora, alguns indivíduos estejam primariamente expostos aos íons de metal em ambiente de trabalho, para maioria das pessoas, a principal via exposição a estes elementos nutricionais e tóxicos, é através da dieta.

Como mostrado acima, a entrada pela dieta é importante para obtenção dos minerais benéficos à saúde humana. Para a determinação da contaminação pelos metais supracitados, métodos rápidos e confiáveis para sua determinação, são importantes para avaliar os efeitos deletérios nos óleos. E, devido às baixas concentrações dos metais presentes nos óleos, é particularmente difícil a realização destas determinações.

Essas observações mostram que a medição de elementos-traço constituintes do petróleo e dos óleos e gorduras comestíveis, deve ser feita com bastante exatidão. A medição por ICP OES e /ou ICP-MS, pode oferecer vantagens nesse sentido, além da sensibilidade das técnicas e rapidez da metodologia.

Muitos procedimentos têm sido utilizados para tratar amostras pastosas e viscosas como as de petróleo e derivados e amostras de óleos e gorduras comestíveis, previamente a uma medida espectrométrica. No capítulo a seguir, discutiremos brevemente os principais métodos destacando suas vantagens e desvantagens do ponto de vista do procedimento analítico.