



**Alexandre Rodrigues do Nascimento**

**Avaliação do desempenho do método de determinação  
de TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) em areia por  
detecção no infravermelho**

**Dissertação de Mestrado**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-  
Graduação em Metrologia para Qualidade Industrial do  
Centro Técnico Científico da PUC-Rio.

Orientadores: José Tavares Araruna Junior  
Roberta Lourenço Ziolli

Rio de Janeiro, fevereiro de 2003



**Alexandre Rodrigues do Nascimento**

**Avaliação do desempenho do método de determinação  
de TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) em areia por  
detecção no infravermelho**

Dissertação apresentada como requisito parcial para  
obtenção do grau de Mestre pelo Programa de Pós-  
Graduação em Metrologia para Qualidade Industrial do  
Centro Técnico Científico da PUC-Rio. Aprovada pela  
Comissão Examinadora abaixo assinada.

**José Tavares Araruna Junior**

Orientador

Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio

**Roberta Lourenço Ziolli**

Orientadora

Departamento de Química - PUC-Rio

**Raul Almeida Nunes**

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia - PUC-Rio

**Tácio Mauro Pereira de Campos**

Departamento de Engenharia Civil - PUC-Rio

**Ney Augusto Dumont**

Coordenador(a) Setorial de Pós-graduação e Pesquisa do Centro Técnico  
Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 de fevereiro de 2003.

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Alexandre Rodrigues do Nascimento**

Graduou-se em Química na UFPA (Universidade Federal do Pará) em 2000. Desenvolveu trabalhos de Iniciação Científica durante três anos da graduação e foi coordenador da Sociedade Brasileira de Química Jovem neste mesmo período. Organizou o XIX Encontro Nacional de Estudantes de Química e participou de diversos congressos apresentando trabalhos científicos.

#### Ficha Catalográfica

Nascimento, Alexandre Rodrigues do

Avaliação do desempenho do método de determinação de TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) em areia por detecção no infravermelho / Alexandre Rodrigues do Nascimento; orientadores: José Tavares Araruna Junior, Roberta Lourenço Zioli. – Rio de Janeiro : PUC, Departamento de Metrologia para a Qualidade Industrial, 2003.

[17], 100 f. : il. ; 30 cm

Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Metrologia para a Qualidade Industrial.

Inclui referências bibliográficas.

1. Metrologia – Teses. 2. TPH. 3. Areia. 4. Infravermelho. I. Araruna Junior, José Tavares. II. Zioli, Roberta Lourenço. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Metrologia para a Qualidade Industrial. IV. Título.

CDD: 389.1

Em memória de minha tia, Vanja  
Maria Rodrigues, pelo incansável  
incentivo, irrestrito apoio e confiança  
em seus anos de vida.

A minha amada mãe, Sandra Maria  
Rodrigues, pelos ensinamentos,  
dedicação e apoio.

## **Agradecimentos**

Ao meu orientador, Professor José Araruna Junior pelo estímulo e parceria para a realização deste trabalho.

A minha orientadora, Professora e amiga Roberta Ziolli, pelas importantes contribuições e palavras de apoio.

À PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não teria sido realizado.

A coordenador do PósMQI, Professor Maurício Nogueira Frota, pela confiança e estímulo.

Aos professores que participaram da banca examinadora.

A todos os funcionários do Instituto Tecnológico da PUC-Rio, especialmente à Eliane Albernaz, secretária do PósMQI, pelo apoio durante o curso de mestrado.

A todos os professores e funcionários dos Departamentos de Química, Engenharia Civil e Engenharia Metalúrgica e de Materiais da PUC-Rio, pelos ensinamentos e pela ajuda.

Ao meu pai, pelo apoio e confiança.

Ao meu irmão, Sidiney pela amizade, força e incentivo.

A minha esposa, Juliana, que nunca mediu esforços para me ajudar e sempre esteve ao meu lado em todas os momentos, bons e/ou difíceis.

Aos amigos, Denise Oliveira, Elaine Luz, Mônica Barbosa, Patrícia Rizel, Jayne Melo, Mônica Ari, Jaime, Olívia, Raul, Matilde, Ana Julia, Marcus Paulo e Wilson Guerra, que tiveram uma participação muito especial neste trabalho.

A todos os amigos e familiares que de uma forma ou de outra me estimularam e me ajudaram.

## Resumo

Alexandre Rodrigues do Nascimento. **Avaliação do desempenho do método de determinação de TPH (Total Hydrocarbon Petroleum) em areia por detecção no infravermelho.** Rio de Janeiro, 2003. 116p. Dissertação de Mestrado - Departamento de Metrologia para Qualidade Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

No presente trabalho realizou-se a otimização da metodologia de análise de TPH (Total Petroleum Hydrocarbons) em amostras de areia contaminadas com petróleo, validando a técnica de detecção na região do infravermelho com o equipamento da Infracal TOG/TPH.

Os ensaios foram realizados utilizando Óleo Marine Fuel 380, com densidade igual  $0,987 \text{ g cm}^{-3}$  e viscosidade de 5313 cP a  $20^{\circ}\text{C}$ . Este óleo foi fornecido pelo Centro de Pesquisa da Petrobrás (CENPES/PETROBRÁS/RJ), sendo o mesmo óleo derramado no acidente ocorrido em janeiro de 2000 na Baía de Guanabara, RJ, quando  $1.300 \text{ m}^3$  vazaram do duto que interliga a REDUC (Refinaria Duque de Caxias, RJ) ao terminal da Ilha d'Água/RJ, atingindo praias.

A metodologia otimizada foi aplicada na determinação de TPH em amostras de areia contaminada com petróleo do referido acidente, sendo que em 110 amostras analisadas, foram obtidos resultados de TPH na faixa de 10,0 a  $155,0 \text{ g Kg}^{-1}$ .

Os resultados da validação indicaram que o desempenho da metodologia foi muito favorável à aplicação que se destina. Entre os parâmetros metrológicos obtidos neste trabalho, o limite de detecção do método foi de  $9,44 \text{ mg l}^{-1}$ , consideravelmente inferior à faixa de concentração normalmente obtida para tais amostras.

## Palavras-chave

TPH; areia contaminada com Petróleo; determinação de petróleo por detecção no infravermelho.

## Abstract

Nascimento, Alexandre Rodrigues. **Evaluation of the performance of the method of TPH determination (Total Hydrocarbon Petroleum) in sand for detection in infra red.** Rio de Janeiro, 2003. 116p. MSc. Dissertação de Mestrado - Departamento de Metrologia para Qualidade Industrial, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This dissertation deals with an optimization of TPH (Total Petroleum Hydrocarbon) analysis methodology for samples of contaminated sands, validating the infrared detection technique through the use of Infracal TOG/TPH equipment.

Tests were validated using Marine Fuel 380 oil, density  $0.987 \text{ g cm}^{-3}$  and viscosity  $5313 \text{ cP}$  at  $20^\circ\text{C}$ . This oil sample was kindly supplied by Petrobras Research Centre (CENPES), and is the same oil that leaked from a pipeline in REDUC Refinery on January 2000, contaminating several beaches in Guanabara Bay, including Anil and Mauá.

The optimized methodology was applied on 110 sand samples contaminated with the aforementioned oil, and TPH were determined within the range of  $10.0$  to  $155.0 \text{ g kg}^{-1}$ .

The validation results suggested that the methodology performance was adequate for this application. Amongst the metrological parameters obtained from this work, the detection limit,  $9.44 \text{ mg l}^{-1}$ , was a plus; since it was far below to the concentration range obtained from this samples

## Keywords

TPH; sand contaminated with Oil; determination of oil for detection infra red.



## Sumário

1 INTRODUÇÃO	18
1.1. DESCRIÇÃO DA DISSERTAÇÃO	23
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	24
2.1. HISTÓRICO	24
2.2. REVISÃO DOS MÉTODOS DE MEDIDA DE TPH	25
2.2.1. CROMATOGRAFIA GASOSA (CG) COM DETECTOR DE IONIZAÇÃO EM CHAMA	25
2.2.2. GRAVIMETRIA	25
2.2.3. IMUNOENSAIOS	26
2.2.4. INFRAVERMELHO (IR)	27
2.3. DETERMINAÇÃO DE TPH NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO USANDO O ANALISADOR INFRACAL TOG/TPH	27
2.3.1. PREPARAÇÃO DA AMOSTRA PARA ANÁLISE DE TPH NO INFRACAL	36
2.3.2. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL DEALHADO DESCRITO NO MÉTODO USEPA 418.1	37
2.4. EXTRAÇÃO DA AMOSTRA	40
2.4.1. CLEANUP DAS AMOSTRAS	43
3 CONFIABILIDADE METROLÓGICA EM LABORATÓRIO DE ENSAIO	46
3.1. ESTRUTURA DA CONFIABILIDADE METROLÓGICA	47
3.2. SISTEMAS DA QUALIDADE	48
3.3. VALIDAÇÃO DE METODOLOGIAS ANALÍTICAS	51
3.3.1. SELETIVIDADE E ESPECIFICIDADE	52
3.3.2. FAIXA DE TRABALHO	52
3.3.3. LINEARIDADE	53
3.3.4. SENSIBILIDADE	54
3.3.5. LIMITE DE DETECÇÃO DO MÉTODO	54
3.3.6. LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO	55
3.3.7. EXATIDÃO	55
3.3.8. PRECISÃO	57

3.4. FONTES DE ERRO	60
4 MATERIAIS E METODOLOGIAS	63
4.1. EQUIPAMENTOS	63
4.1.1. INFRACAL	63
4.1.2. AGITADOR ORBITAL	64
4.1.3. BALANÇA ANALÍTICA	64
4.2. MATERIAL UTILIZADO NOS EXPERIMENTOS	65
4.3. REAGENTES E SOLVENTE	65
4.4. PETRÓLEO	66
4.5. AMOSTRAS REAIS (PARA OS ENSAIOS DE APLICAÇÃO DO MÉTODO) PROVENIENTES DAS PRAIAS DA ILHA DE PAQUETÁ, RJ.	66
4.5.1. AMOSTRAS ANALISADAS	67
4.6. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	68
4.6.1. METODOLOGIA DE DETERMINAÇÃO DE TPH	68
4.6.2. PREPAÇÃO DAS SOLUÇÕES PADRÕES PARA CALIBRAÇÃO DO INFRACAL	70
4.6.3. PROCEDIMENTO OPERACIONAL DO EQUIPAMENTO INFRACAL	71
4.6.4. CÁLCULO DE CONCENTRAÇÃO DAS AMOSTRAS	72
4.6.5. PARÂMETROS ANALISADOS PARA A AVALIAÇÃO DE DESEMPENHO DA METODOLOGIA	73
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	77
5.1. OTIMIZAÇÃO DA METODOLOGIA DE EXTRAÇÃO	77
5.1.1. SOLVENTE	77
5.2. RESULTADOS DAS AMOSTRAS REAIS	80
5.3. AVALIAÇÃO DO MÉTODO 418.1 DA EPA	82
5.4. PARÂMETROS DE AVALIAÇÃO DO DESEMPENHO DA METODOLOGIA DE DETECÇÃO	83
5.4.1. FAIXA DE TRABALHO (FT)	83
5.4.2. LINEARIDADE	85
5.4.3. SENSIBILIDADE	86
5.4.4. LIMITE DE DETECÇÃO	87
5.4.5. LIMITE DE QUANTIFICAÇÃO	88
5.4.6. EXATIDÃO	88
5.4.7. PRECISÃO	89
5.5. VERIFICAÇÃO DE PROBLEMAS	92

5.6. AVALIAÇÃO DO SISTEMA DE QUALIDADE DO LABORATÓRIO	93
5.6.1. A ORGANIZAÇÃO E O GERENCIAMENTO DO LABORATÓRIO	93
5.6.2. PESSOAL	94
5.6.3. ACOMODAÇÕES E AMBIENTE	94
6 CONCLUSÕES	95
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	97
8 BIBLIOGRAFIA	101
9 ANEXOS	105
9.1. RESULTADOS DOS ENSAIOS QUÍMICOS PARA OBTENÇÃO DA FAIXA DE TRABALHO	105
9.2. RESULTADOS DOS ENSAIOS QUÍMICOS PARA OBTENÇÃO DE PRECISÃO	107
9.3. RESULTADOS DAS TRIPLICATAS DE ANÁLISES DAS AMOSTRAS REAIS	108

## Lista de Figuras

Figura 1. Vibrações de um grupo de átomos (+ e - significam vibrações perpendiculares ao plano do papel).	31
Figura 2. Espectro de absorção da ligação C-H em um hidrocarboneto alifático, $C_4H_{10}$ – Butano. (NIST Chemistry WebBook, 2003).	31
Figura 3. Espectro de absorção da ligação C-H em um hidrocarboneto aromático, $C_6H_6$ - Benzeno. (NIST Chemistry WebBook), 2003.	31
Figura 4. Equipamento de medição de hidrocarbonetos totais	33
Figura 5. A medição da absorção IR de uma amostra de óleo em uma cubeta de quartzo	36
Figura 6. Etapas da metodologia para a determinação de TPH, segundo o método 418.1 USEPA.	36
Figura 7. Resumo de algumas metodologias disponíveis para determinação de TPH (adaptado de TPH Criteria Working Group, 1998).	41
Figura 8. Estrutura da confiabilidade Metrológica (Adaptado de Paiva, 2001).	48
Figura 9. Ilustração de linearidade entre as variáveis (X, Y).	53
Figura 10. Ilustração de não linearidade entre as variáveis (X, Y).	54
Figura 11. Exemplo da dispersão dos resultados em relação ao resultado verdadeiro.	56
Figura 12. Exemplo de um repetitividade dos resultados de um ensaio.	58
Figura 13. Diagrama de Cause e Efeito.	60
Figura 14. Infracal modelo CVH da <i>Wilks Enterpris</i> .	63
Figura 15. Mesa Agitadora.	64
Figura 16. Balança Analítica	64
Figura 17. Fluxograma do esquema da metodologia analítica usada nos experimentos.	68
Figura 18. Etapa de extração das amostras	69
Figura 19. Etapa de Filtração dos Extratos	69
Figura 20. Balões avolumados e preparados para a detecção.	70
Figura 21. Espectro de Absorção do Tetracloroetileno ( $C_2Cl_4$ ). Fonte: NIST Chemistry WebBook (1985).	79
Figura 22. Espectro de Absorção do Tetracloroetileno ( $C_2Cl_4$ ) feito no Departamento de Química da PUC-Rio.	79

Figura 23. Diagrama com possíveis erros na aplicação do método 418.1 da EPA.	82
Figura 25. Parte Linear da curva de Faixa de Trabalho.	85
Figura 26. Faixa Linear da relação entre sinal e concentração.	86
Figura 27. Diagrama de causa e efeito aplicado à quantificação de TPH.	92

## Lista de Tabelas

Tabela 1. Principais vazamentos de óleo no litoral brasileiro 1978 – 2002 (adaptado de Portes, 2002).	20
Tabela 2. Absorções no Infravermelho características de grupos funcionais - Grupo Hidrocarbonetos, adaptada de Dyer (1969).	30
Tabela 4. Número e código das amostras analisadas.	67
Tabela 5. Diluições para o preparo das soluções padrão.	71
Tabela 6. Resultados obtidos nas análises das amostras reais.	81
Tabela 7. Média dos valores de replicatas de três medidas de sinal correspondentes a concentrações de TPH para a determinação da FT.	83
Tabela 8. Média dos valores de replicatas de três medidas de absorbância	84
Tabela 9. Valores de sinais e concentração de TPH da faixa linear.	86
Tabela 10. Valores correspondentes a leitura do branco para cálculo de LD.	87
Tabela 11. Valores de Leituras de amostra com concentração conhecida	88
Tabela 12. Valores de sinais correspondentes a 300 ppm de TPH para teste de repetitividade.	89
Tabela 13. Valores de sinais correspondentes a 300 ppm de TPH para teste de reprodutibilidade.	90
Tabela 14. Valores das médias dos resultados obtidos por operados A e B na análise da mesma amostra de solo contaminado com TPH.	91
Tabela 16. Resultados dos parâmetros de desempenho do método.	95

## Lista de Quadros

Quadro 1. Relação entre comprimentos de onda, número de onda e frequência.	78
Quadro 2. Classificação, características e fontes dos erros (Lionel, 1999).	61
Quadro 3. Características dos solventes recomendados pela Wilks, para extração de TPH e aplicação nos equipamentos TOG/TPH modelos CVH e CVH-50 (2002).	78
Quadro 4. Resultados das análises feitas em amostras de areia para determinação da concentração de TPH	108

## Lista de Abreviaturas e Símbolos

ASTM – Sociedade Americana para Testes e Materiais (do inglês, “*American Society for Testing and Materials*”)

BPL – Boas Práticas de Laboratório

EPA – Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos (do inglês, “*Environmental Protection Agency*”)

FID – Determinação por Ionização em Chama (do inglês, “*Determination for Ionization in Flame*”)

GC-FID – Cromatografia gasosa acoplada com detector por ionização em Chama (do inglês, “*Gás chromatography connected to detector for ionization in Flame*”)

GC-MS – Cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (do inglês, “*Gas chromatography connected the mass spectrometry*”)

IR – Infravermelho (do inglês, “*infra red*”)

ISO – Organização Internacional de Padronização (do inglês, “*International Organization for Standardization*”)

LD – Limite de Detecção

LEA – Laboratório de Estudos Ambientais

LQ – Limite de Quantificação

NBR – Normas Brasileiras

NGA – Núcleo de Geotencia Ambiental

NIST – Instituto Nacional para Padrões e Tecnologia dos Estados Unidos (do inglês, “*National Institute for Standards and Technology, EUA*”)

PAH – Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (do inglês “*polycyclic aromatic hydrocarbon*”)

PCE – Percloroetileno, oficialmente chamado de Tetracloroetileno

TCH – Conteúdo Total de Hidrocarbonetos (do inglês, “*Total Content Hydrocarbon*”)

TOG – Teor de óleos e graxas

TPH – Hidrocarbonetos de Petróleo Totais (do inglês, “*Total Hydrocarbon Petroleum*”)



*Tentar e falhar são, pelo menos, aprender.  
Não chegar a tentar é sofrer a inestimável  
perda do que poderia ter sido.*

Geraldo Eustáquio