



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM GEOLOGIA E
GEOQUÍMICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE
CHUMBO E ESTRÔNCIO EM PETRÓLEO E DERIVADOS
COMO FERRAMENTA PARA O MONITORAMENTO
AMBIENTAL**

Dissertação apresentada por:

CRISTIANE SOUZA DE LIMA

Orientador: Prof. Dr. Candido Augusto Veloso Moura

**BELÉM
2010**

Dados Internacionais de Catalogação-na-Publicação(CIP)
Biblioteca Geólogo Raimundo Montenegro Garcia de Montalvão

L732d Lima, Cristiane Souza de
Determinação da composição isotópica de chumbo e estrôncio em petróleo e derivados como ferramenta para o monitoramento ambiental / Cristiane Souza de Lima; Orientador: Candido Augusto Veloso Moura – 2010

xiv, 74 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Geoquímica e Petrologia) – Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica, Instituto de Geociências, Universidade Federal do Pará, Belém, 2010.

1. Geoquímica. 2. Composição isotópica. 3. Chumbo. 4. Estrôncio. 5. Petróleo e derivados. I. Universidade Federal do Pará. II. Moura, Candido Augusto Veloso, *orient.* III. Título.

CDD 20. ed.: 551.9



Universidade Federal do Pará
Instituto de Geociências
Programa de Pós-Graduação em Geologia e Geoquímica

**DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO ISOTÓPICA DE
CHUMBO E ESTRÔNCIO EM PETRÓLEO E DERIVADOS
COMO FERRAMENTA PARA O MONITORAMENTO
AMBIENTAL**

DISSERTAÇÃO APRESENTADA POR

CRISTIANE SOUZA DE LIMA

Como requisito parcial à obtenção do Grau de Mestre em
Ciências na Área de **GEOQUÍMICA E PETROLOGIA**

Data de Aprovação: 13/04/2010

Comitê de Dissertação:

Prof. CANDIDO AUGUSTO VELOSO MOURA
(Orientador-UFPA)

Prof. JEAN MICHEL LAFON
(Membro-UFPA)

Prof.ª SIMONE MARIA COSTA LIMA GIOIA
(Membro-USP)

RESUMO

O petróleo e seus derivados são vastamente utilizados nos dias atuais para as mais diversas atividades, entretanto, estas substâncias são também importantes fontes de poluição de compostos orgânicos nocivos aos seres vivos, e de introdução de metais pesados no meio ambiente. Dessa forma, o monitoramento de sedimentos, solos e águas naturais em áreas de processamento, armazenamento, manuseio e transporte de hidrocarbonetos deve ser constante para prevenir a contaminação ambiental decorrentes de pequenos vazamentos. Esse monitoramento é feito com a análise de substâncias orgânicas que são biodegradáveis. Alternativamente, ele pode ser realizado pela análise isotópica de metais presentes em pequenas quantidades nessas substâncias. Entretanto, a especificidade das técnicas analíticas envolvidas na extração de metais de substâncias orgânicas não incentiva o uso da composição isotópica de metais no monitoramento ambiental de hidrocarbonetos. Assim, neste trabalho aplicou-se procedimentos usuais na análise de materiais inorgânicos como rocha e solo na extração de metais em petróleo e derivados, com o objetivo de determinar a composição isotópica de chumbo e estrôncio nessas substâncias. As substâncias utilizadas nos procedimentos analíticos foram petróleo, gasolina, biodiesel, óleo lubrificante novo e óleo lubrificante usado. As duas últimas foram utilizadas para comparar eventuais mudanças na composição isotópica do chumbo e estrôncio após o seu uso em motores automotivos. Durante os procedimentos laboratoriais procurou-se encontrar as quantidades adequadas de cada tipo de amostra, para garantir a exatidão e precisão dos resultados analíticos. A implementação da metodologia de extração de metais de petróleo e derivados é o ponto central deste trabalho, onde procurou-se desenvolver um procedimento usando a infraestrutura laboratorial existente com segurança. Assim, o procedimento adotado envolveu a secagem das amostras, seguida de calcinação para eliminação de matéria orgânica; dissolução das amostras com ácidos inorgânicos; separação cromatográfica do chumbo e estrôncio utilizando resina específica de Sr (Sr.Spec); e determinação da composição isotópica de chumbo e estrôncio por espectrometria de massa. Após a realização de diversos ensaios verificou-se que as seguintes quantidades seriam adequadas para a análise isotópica de chumbo e estrôncio: petróleo (5 mL), gasolina (20 mL), biodiesel (20 mL), óleo lubrificante usado (5 mL), óleo lubrificante novo (30 mL). As composições isotópicas de chumbo e estrôncio variam dentro de um estreito limite para as substâncias estudadas. No caso do chumbo, com a razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ apresentado os seguintes valores: petróleo (1,156), biodiesel (1,153), gasolina (1,136), óleo lubrificante novo (1,148) e o óleo lubrificante usado (1,138).

Para o estrôncio a razão $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ apresentou os seguintes valores: petróleo (0,70795), biodiesel (0,70896), gasolina (0,70769), óleo lubrificante novo (0,70812) e óleo lubrificante usado (0,70762). Os valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ do petróleo e derivados são semelhantes àquelas determinados na região metropolitana de Belém e atribuídos a fontes antropogênicas ($\sim 1,140$) e, bastante distintos dos valores encontrados para fontes geogênicas ($\sim 1,192$) nesta mesma região. Essas diferenças nos valores da razão $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ tornam possível o uso da composição isotópica de chumbo para investigar eventual contribuição antropogênica em sedimentos e solos, proveniente do manuseio, armazenamento e transporte de petróleo e derivados. Por sua vez, a comparação da composição isotópica do estrôncio em petróleo e derivados com àquelas de água subterrâneas na região bragantina, no estado do Pará, por meio do parâmetro $\delta^{87}\text{Sr}(\text{‰})$ mostra valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ negativos para o petróleo e derivados, enquanto que para a água subterrânea eles são positivos. Considerando a significativa diferença apresentada nos valores de $\delta^{87}\text{Sr}$ acredita-se que a composição isotópica do estrôncio pode ser empregada como uma ferramenta alternativa para o monitoramento de águas subterrâneas em áreas onde ocorre ou ocorreu o processamento, armazenamento e o manuseio de petróleo e derivados.

Palavras-chave: Geoquímica. Composição isotópica. Chumbo. Estrôncio. Petróleo e derivados.

ABSTRACT

Crude oil and its derivatives are widely used today in a large variety of activities. However, these substances are also important sources of pollution through organic compounds that are harmful to living organisms, and also introduce heavy metals into the environment. Therefore, it must have a continuous monitoring of sediments, soils and natural water in areas of processing, storage, handling and transport of hydrocarbons to prevent the contamination of the environment by small leaks. This monitoring may be carried out by the analysis of organic substances that are biodegradable. Alternatively, it can be achieved using the isotopic composition of metals present in small quantities in these substances. However, the particularities of the analytical techniques involved in the extraction of metals from organic substances do not encourage the use of the isotopic composition of metals for monitoring the environment for hydrocarbons. As a tentative to overcome this limitation, this dissertation applied the common procedures used in the analysis of inorganic materials such as rocks and soil, in the extraction of metals from crude oil and its derivatives, with an aim to determine the isotopic composition of lead and strontium in these substances. The substances used in the analytical procedure were crude oil, petrol (gasoline), biodiesel, new lubricating oil and used lubricating oil. The last two were used to compare possible changes in the isotopic composition of lead and strontium after the oil has been used in car engines. During the procedure it was found out the adequate quantities for each one of the used substances sample type, in order to guarantee the accuracy and precision of the analytical results. The implementation of the methodology of extractions of metals from crude oil and its derivatives is a central part of this study, and efforts were made to create a procedure using, safely, the existing laboratorial infrastructure. Thus, the procedure adopted involved drying the samples, followed by ashing to eliminate the organic material; dissolution of samples using inorganic acids; chromatographic separation of lead and strontium using specific Sr. Spec Resin; and identification of the isotopic composition of lead and strontium using mass spectrometry. After carrying out several tests it was verified that the following amounts would be adequate for the isotope analysis of lead and strontium: crude oil (5 mL), petrol (gasoline) (20 mL), biodiesel (20 mL), used lubricating oil (5 mL), new lubricating oil (30 mL). The isotopic compositions of lead and strontium vary within a narrow range for the studied substances. In the case of the lead, with the ratio $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ showed the following amounts: crude oil (1.156), biodiesel (1.153), petrol (gasoline) (1.136), new lubricating oil (1.148), used lubricating oil (1.138). For the strontium the ratio $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ showed the following amounts:

crude oil (0.70795), biodiesel (0.70896), petrol (gasoline) (0.70769), new lubricating oil (0.70812), used lubricating oil (0.70762). The values of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio of the crude oil and its derivatives are similar to those found in the metropolitan area of Belém and related to anthropogenic sources (~ 1.140), and are quite different from the values found in geogenic sources (~ 1.192) in the same region. The difference in the value of the $^{206}\text{Pb}/^{207}\text{Pb}$ ratio make it possible to use the isotopic composition of lead to investigate the anthropogenic contributions in sediments and soils, originating from handling, storage and transport of crude oil and its derivatives. On the other hand, the comparison of the isotopic composition of strontium in crude oil and its derivatives with that of the groundwater in the Bragantina region, in the state of Pará, through the $\delta^{87}\text{Sr}(\text{‰})$ parameter shows negative values of $\delta^{87}\text{Sr}$ for crude oil and its derivatives, whilst for the groundwater the values are positive. Considering the significant difference observed in the values of $\delta^{87}\text{Sr}$, it is believed that the isotopic composition of strontium can be used as an alternative tool for monitoring of groundwater in areas where there is, or occurred, the processing, storage and handling of crude oil and its derivatives.

Keywords: Geochemistry. Isotopic composition. Lead. Strontium. Crude oil and derivatives.