

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

PÂMELA SUSIN BARELA

**DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL E VANÁDIO EM PETRÓLEO POR GF AAS:
ESTUDO DE DIFERENTES MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTO DA AMOSTRA**

Porto Alegre, novembro de 2014.

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

PÂMELA SUSIN BARELA

**DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL E VANÁDIO EM PETRÓLEO POR GF AAS:
ESTUDO DE DIFERENTES MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTO DA AMOSTRA**

Trabalho de conclusão apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de conclusão de curso – QUI” do Curso de Química, como requisito parcial para a obtenção do grau de Bacharel em Química.

Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes
Orientador

Porto Alegre, novembro de 2014.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Diogo Pompéu de Moraes, pela oportunidade de fazer parte do seu grupo de pesquisa, pela orientação, dedicação e ensino proporcionado durante o período da bolsa de iniciação tecnológica.

Agradeço à todos os colegas e amigos dos laboratórios D216, D217 e K219, pela amizade e conhecimento compartilhado.

À minha família, especialmente meus pais Paulo e Mari, por sempre acreditarem em mim, pelo incentivo e pela compreensão nos momentos bons e ruins.

Agradeço às minhas amigas Bruna e Rafaela, por todos os momentos difíceis em que me ajudaram e me compreenderam e também pelas longas conversas descontraídas durante os almoços no RU.

Ao meu namorado, Áttila, que esteve sempre presente, me incentivando e apoiando, com muita paciência e dedicação.

À FAPERGS pelo apoio financeiro.

*“Foi o tempo que dedicastes à tua rosa
que a fez tão importante.”*
Antoine de Saint- Exupéry

RESUMO

A determinação de metais em petróleo é de grande importância, pois a presença dos mesmos pode influenciar negativamente no processo de refino, provocando danos como corrosão, desativação dos catalisadores, redução da qualidade dos derivados produzidos e contaminação ambiental. Adicionalmente, a razão entre a concentração de V e Ni pode ser utilizada para predição da origem do óleo (marítima ou continental). Devido à complexidade da matriz da amostra, a determinação de elementos químicos em petróleo e derivados, geralmente, requer procedimentos apropriados na etapa de pré-tratamento da amostra. Neste sentido, foi proposta a avaliação de métodos convencionais de preparo de amostras: decomposição por via úmida empregando ácidos inorgânicos em sistema fechado com aquecimento convencional ou assistido por radiação micro-ondas. Além disso, de forma alternativa aos métodos convencionais, a extração assistida por ultrassom, empregando ácidos inorgânicos diluídos, visando os princípios da química verde, foi avaliada para a subsequente determinação de Ni e V em petróleo por GF AAS. As concentrações obtidas de Ni e V nas amostras de petróleo decompostas pelos métodos convencionais foram concordantes em um nível de confiança de 95% e, portanto estes métodos podem ser empregados para análise de rotina de petróleo, com a finalidade de determinar Ni e V. A extração assistida por ultrassom não foi quantitativa. As amostras de petróleo analisadas neste trabalho apresentavam alta viscosidade o que dificultou a solubilização das mesmas pelos solventes empregados.

Palavras-chave: GF AAS. Petróleo. V e Ni. Preparo de amostra.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Complexos porfirínicos e não porfirínicos de vanádio em petróleo.	13
Figura 2 - Plataforma de L'Vov e sua posição no forno de grafite.	16
Figura 3 - Curva de temperatura de pirólise para Ni, em petróleo (amostra A), utilizando-se a GF AAS.	26
Figura 4 - Curva de temperatura de atomização para Ni, em petróleo (amostra A), utilizando-se a GF AAS.	27
Figura 5 - Sinais obtidos para solução padrão e para amostra de petróleo na determinação de Ni por GF AAS.	28
Figura 6 - Curva de temperatura de pirólise para V, em petróleo (amostra A), utilizando-se a GF AAS.	28
Figura 7 - Curva de temperatura de atomização para V, em petróleo (amostra A), utilizando-se a GF AAS.	29
Figura 8 - Sinais obtidos para solução padrão e para amostra de petróleo A na determinação de V, empregando-se modificador químico $Mg(NO_3)_2$, por GF AAS.	30
Figura 9 - Soluções das amostras de petróleo decompostas em sistema fechado com aquecimento convencional (A) e em sistema fechado sob radiação micro-ondas (B).	33
Figura 10 - Estudo da localização no banho de ultrassom com maior incidência de radiação ultrassônica.	36
Figura 11 - Posição do frasco contendo petróleo (amostra B), no banho ultrassom.	36
Figura 12 – Absorbância de Ni em função da posição do frasco com petróleo (amostra B), no banho ultrassom.	37
Figura 13 - Relação do tempo de sonicação com a absorbância de Ni obtida para petróleo (amostra B).	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Programa de temperatura para decomposição das amostras em sistema fechado com aquecimento convencional.....	23
Tabela 2 - Programa de aquecimento para decomposição de petróleo em forno de micro-ondas.....	24
Tabela 3 - Parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos por GF AAS.	24
Tabela 4 - Informações fornecidas das amostras de petróleo.....	25
Tabela 5 - Programa de aquecimento para determinação de Ni em amostras de petróleo por GF AAS.....	27
Tabela 6 - Programa de aquecimento para determinação de V em amostras de petróleo por GF AAS.....	30
Tabela 7 - Resultados obtidos na determinação de Ni nas amostras de petróleo decompostas por via úmida.....	32
Tabela 8 - Resultados obtidos na determinação de V nas amostras de petróleo decompostas por via úmida.....	32
Tabela 9 - Limites de detecção e quantificação.....	34
Tabela 10 – Concentrações de Ni e V determinados no material de referência certificado SCP Science HU-1.....	35
Tabela 11 - Pré-tratamento de amostras de petróleo segundo as normas da ASTM.....	35

LISTA DE ABREVIACÕES

- AAS – Espectrometria de absorção atômica (do inglês, *Atomic Absorption Spectrometry*)
- GF AAS – Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)
- F AAS – Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)
- HCL – Lâmpada de cátodo oco (do inglês, *Hollow Cathode Lamp*)
- MIC – Combustão iniciada por micro-ondas (do inglês, *Microwave-induced combustion*)
- ICP-MS – Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*)
- ICP OES – Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*)
- PTFE – Politetrafluoretileno
- TFM – Tetrafluormetoxi
- PP – Polipropileno
- LD – Limite de detecção
- LQ – Limite de quantificação
- RSD – Desvio padrão relativo (do inglês, *Relative Standard Deviation*)
- m_0 – Massa característica

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	10
2 OBJETIVOS	11
2.1 Objetivo geral	11
2.2 Objetivos específicos	11
3 DESENVOLVIMENTO.....	12
3.1 Petróleo.....	12
3.2 Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS).....	14
3.2 Preparo de amostras.....	16
3.2.1 <i>Decomposição por via úmida com ácidos inorgânicos em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas</i>	18
3.2.2 <i>Extração assistida por ultrassom</i>	20
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	22
4.1 Materiais e reagentes	22
4.2 Limpeza do material	22
4.3 Amostras.....	22
4.4 Preparo das amostras	23
4.4.1 <i>Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento convencional</i>	23
4.4.2 <i>Decomposição por via úmida em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas</i>	23
4.4.3 <i>Extração assistida por ultrassom empregando ácido diluído</i>	24
4.5 Instrumentação.....	24
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	25
5.1 Caracterização das amostras de petróleo	25
5.2 Otimização dos parâmetros instrumentais.....	25
5.2.1 <i>Otimização da temperatura de pirólise e atomização para determinação de Ni</i>	26
5.2.2 <i>Otimização da temperatura de pirólise e atomização para determinação de V</i>	28
5.2.2.1 <i>Emprego de modificador químico na determinação de V por GF AAS</i>	30

5.3 Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento convencional e assistida por radiação micro-ondas	31
5.4 Parâmetros de mérito	34
5.4.1 <i>Limites de detecção e quantificação</i>	34
5.4.2 <i>Exatidão</i>	34
5.5 Extração assistida por ultrassom.....	35
5.5.1 <i>Otimização das condições do banho de ultrassom</i>	36
5.5.2 <i>Resultados da extração assistida por ultrassom</i>	38
6 CONCLUSÃO.....	39
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	40

1 INTRODUÇÃO

Nos dias atuais, o petróleo é essencial para a economia mundial, sendo a principal fonte para obtenção de combustíveis. O petróleo e seus derivados, além de serem usados como combustíveis, servem de matéria prima para plásticos, borrachas, tintas, entre outros produtos.

O petróleo é composto naturalmente por uma mistura de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido, podendo conter enxofre, oxigênio e nitrogênio. Também são encontrados, frequentemente, no petróleo compostos com elementos metálicos incorporados, que podem ocorrer de forma natural ou pela adição no processo de produção, transporte e armazenamento. Dentre aqueles elementos químicos mais encontrados no petróleo, destaca-se o níquel e o vanádio.

O conhecimento da composição de metais no petróleo é de grande importância, pois a presença dos mesmos pode afetar negativamente os processos de refino, com efeitos como corrosão, desativação dos catalisadores, contaminação ambiental e baixa qualidade dos derivados produzidos.

A determinação quantitativa de elementos químicos no petróleo e derivados é, geralmente, um desafio analítico devido à complexidade da amostra, o que requer procedimentos apropriados na etapa de pré-tratamento da mesma. Dentre os diferentes métodos de preparo de amostras para o petróleo, os mais aplicados são a decomposição por via úmida empregando ácidos inorgânicos em sistema fechado com aquecimento convencional ou assistido por radiação micro-ondas. A extração assistida por ultrassom pode ser uma alternativa aos métodos convencionais, possibilitando o uso de ácidos diluídos, gerando menos resíduos, redução do tempo de execução e menor gasto de energia.

Dentre as técnicas analíticas para determinação de metais em petróleo, a espectrometria de absorção com forno de grafite (GF AAS) merece destaque em razão da elevada sensibilidade e maior tolerância à presença de carbono residual em soluções da amostra decomposta, devido a sua remoção na etapa de pirólise.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

a) Desenvolver metodologias para o preparo de amostras de petróleo para determinação de Ni e V, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite.

2.2 Objetivos específicos

a) Avaliar os métodos convencionais de preparo de amostra: decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento convencional ou assistido por radiação micro-ondas.

b) Avaliar uma metodologia de pré-tratamento de amostras de petróleo empregando ácidos diluídos e extração assistida por ultrassom.

3 DESENVOLVIMENTO

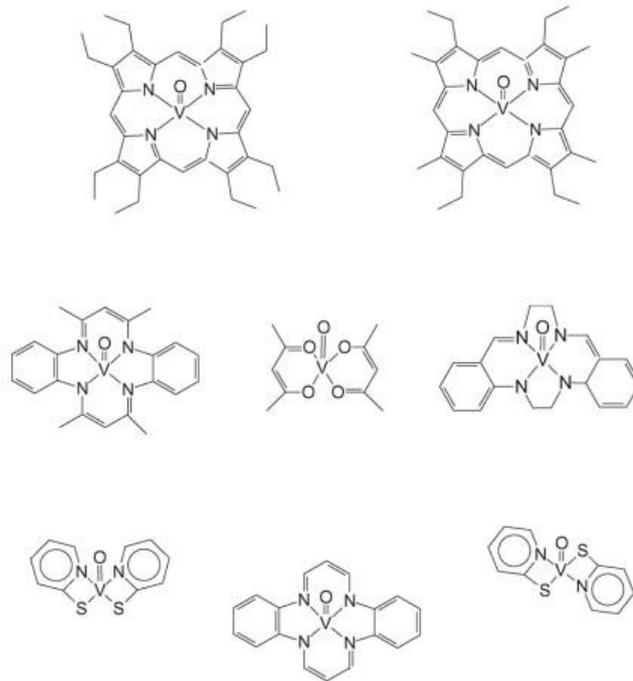
3.1 Petróleo

Atualmente, o petróleo é a principal fonte de energia utilizada. Os combustíveis derivados do petróleo contribuem com aproximadamente um terço da oferta total de energia no mundo e são usados não só para produção de combustíveis como a gasolina, óleo diesel e querosene de aviação, mas também como matéria prima de plásticos, borrachas, fertilizantes, tintas, entre outros.¹

O petróleo é definido como uma mistura natural de hidrocarbonetos, geralmente no estado líquido, que pode conter compostos de enxofre, oxigênio, metais e outros elementos, que podem modificar amplamente a sua volatilidade, peso específico e viscosidade. São encontrados frequentemente no petróleo compostos com elementos metálicos incorporados, tais como Al, Ni, Fe, V, Na, Ca e Mg, sendo Ni e V, os metais mais abundantes.²

Compostos com elementos metálicos incorporados podem ocorrer de forma natural no petróleo ou pela adição no processo de produção, transporte e armazenamento,² e são encontrados na forma de complexos organometálicos solúveis como porfirinas, os quais são derivados das plantas clorofiladas a partir da troca do Mg^{+2} pelo metal, na interface sedimento-água.^{3,4} A maior parte dos complexos porfirínicos contidos no petróleo apresenta como átomo metálico central, principalmente, V, seguido de Ni.⁵ Nos compostos porfirínicos de V e de Ni, o metal está ligado a quatro átomos de nitrogênio doador enquanto nos compostos não-porfirínicos, nitrogênio, oxigênio e enxofre podem todos atuarem como átomos doadores em várias combinações.^{6,7} A estrutura química de compostos porfirínicos e não-porfirínicos de vanádio típicos, que podem estar presentes no petróleo, são apresentados na Figura 1.

Figura 1 - Complexos porfirínicos e não porfirínicos de vanádio em petróleo.



Fonte: AMORIN et al, 2007.

A composição do petróleo é diferenciada por uma variedade de características tais como: formação geológica, localização, idade de formação e profundidade. Esses fatores podem fazer com que a concentração de metais mude consideravelmente.²

A concentração dos elementos metálicos presentes no petróleo é utilizada em interpretações geoquímicas.³ O conhecimento da razão entre as concentrações de V e Ni em amostras de petróleo fornece informações geológicas importantes, como sua origem geográfica, maturação e condições ambientais presentes durante a sedimentação.⁸

Além disso, é de grande importância para a indústria petroquímica o conhecimento da concentração dos elementos-traço no petróleo, pois a presença de metais pode exercer influência negativa no processo de refino ocasionando corrosão, envenenamento dos catalisadores e redução da qualidade dos derivados produzidos.² Ademais, os metais dispersos na atmosfera, através da combustão dos produtos do óleo refinado, podem levar a contaminação ambiental.³

3.2 Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)

A espectrometria de absorção atômica (AAS) foi introduzida em 1955 por Alan Walsh na Austrália, que propôs uma técnica analítica para determinação de metais, a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS). No entanto, a comunidade científica não demonstrou grande interesse pelo trabalho de Walsh, com exceção do cientista russo Boris L'Vov, que, 2 anos após Walsh ter apresentado pela primeira vez a espectrometria de absorção atômica como técnica elementar. L'Vov propôs um espectrômetro de absorção atômica que utilizava um forno de grafite como atomizador eletrotérmico (GF AAS), obtendo assim, uma redução significativa dos limites de detecção.⁹

O princípio da AAS está baseado na absorção de um fóton, da radiação de um comprimento de onda específico, pelo átomo no estado fundamental e na forma de vapor, ocorrendo então a transição para o estado excitado, sendo a energia deste fóton igual a diferença de energia entre os estados excitado e fundamental. Mede-se a energia gasta na transição, ou seja, a atenuação da radiação incidente. A utilização de uma lâmpada de cátodo oco (HCL) foi empregada pela primeira por Walsh, e é a fonte mais utilizada na absorção atômica. A emissão da HCL é exatamente a mesma da absorção do elemento medido, uma vez que o cátodo é constituído pelo elemento medido ou sal do mesmo, e é causada pela desexcitação dos átomos do analito no interior da lâmpada. Uma das vantagens de se utilizar a HCL, como fonte de linhas, é a disponibilidade de uma grande variedade de elementos, incluindo quase todos os metais e metaloides. Entretanto, a principal desvantagem de seu emprego se refere à necessidade de uma lâmpada individual ser usada para cada elemento a ser determinado, conferindo-lhe caráter monoelementar.¹⁰

Boris L'Vov, em 1959, desenvolveu um forno de grafite baseado no trabalho de King, que tinha 10 cm de comprimento e era revestido com folha de tântalo. A amostra era introduzida no tubo de grafite revestido com tântalo através de um orifício no tubo de grafite. O tubo era aquecido por aquecimento resistivo e a amostra era atomizada por um arco elétrico de corrente contínua. L'Vov foi o primeiro pesquisador a utilizar um forno eletricamente aquecido como atomizador e foi quem estabeleceu e estudou mais profundamente seus princípios teóricos.¹¹

Desde o início do uso do forno de grafite como atomizador na espectrometria de absorção atômica, um desenvolvimento considerável de materiais e modelos de fornos de grafite ocorreu para o aumento da sensibilidade e precisão. Atualmente, os fornos de grafite são baseados no forno de Massmann. Nos fornos de grafite atuais são empregados tubos com 20-30 mm de comprimento e 3-6 mm de diâmetro, que podem ser rapidamente aquecidos

(> 1000°C/s) para reduzir interferências. Os tubos atuais são de grafite eletrolítico e revestidos por uma densa camada de grafite pirolítico, que tem a função de reduzir a difusão do analito no grafite e a reatividade química.¹⁰

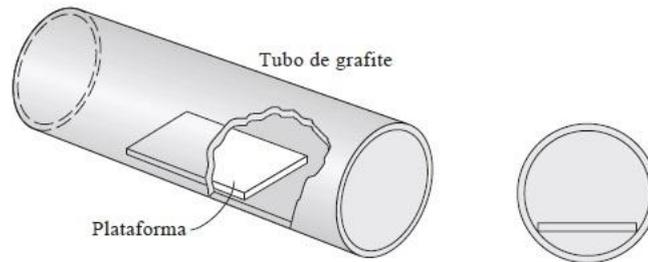
Antigamente, todos os fornos de grafite comerciais eram aquecidos por um fluxo longitudinal de corrente através do forno. Porém, devido a temperaturas relativamente baixas nas extremidades do forno, há chance de que os átomos do analito condensem ou moléculas contendo o analito sejam formadas, o que provoca interferências químicas. Para minimizar esses efeitos, foram desenvolvidos tubos de grafite aquecidos transversalmente, com contatos integrados. Os gradientes de temperatura ao longo do tubo são reduzidos com esses atomizadores, quando comparados com fornos aquecidos longitudinalmente, resultando na redução das interferências.¹⁰

A análise por GF AAS necessita de poucos microlitros de amostra, que são depositados no tubo de grafite através de um auto-amostrador. Posteriormente, a amostra é submetida a uma série de etapas de aquecimento.¹² A otimização do programa de temperatura e tempo permite a volatilização de espécies que não são as de interesse, como solvente e matéria orgânica, antes da atomização do analito, para reduzir potenciais interferências. Esse programa de temperatura e tempo é constituído, geralmente, pelas etapas de secagem, pirólise, atomização e limpeza. A etapa de secagem tem a função de remover o solvente, e a temperatura será de acordo com o ponto de ebulição do mesmo. A pirólise é empregada para remover a matéria orgânica e compostos voláteis na amostra, sem perda do analito. O analito é vaporizado no estado fundamental e a absorbância integrada é registrada na etapa de atomização. A etapa de limpeza remove qualquer material residual no tubo de grafite.¹⁰ As etapas do programa de temperatura ocorrem sob um fluxo de gás inerte, normalmente argônio, para que seja evitada a combustão do grafite a alta temperatura e para eliminar vapores gerados. Apenas na etapa de atomização é que o fluxo de gás é interrompido para evitar a diluição da nuvem atômica no interior do tubo de grafite.¹¹

L'Vov propôs a atomização da amostra introduzida em uma pequena plataforma de grafite no interior do tubo, hoje chamada de plataforma de L'Vov. A corrente elétrica não passa diretamente através da plataforma e, portanto, ela é principalmente aquecida radiativamente pelas paredes do tubo. Conseqüentemente, o uso da plataforma de L'Vov, com um forno aquecido rapidamente, assegura que a atomização ocorra somente após o tubo de grafite e o gás no seu interior atingirem uma temperatura relativamente constante após a potência máxima de aquecimento. Então, a atomização ocorre em um ambiente aquecido, reduzindo interferências decorrentes da condensação. Em virtude disso, a maioria dos

fabricantes oferecem tubos de grafite com plataformas integradas.¹⁰ A Figura 2 ilustra um tubo de grafite e a plataforma de L'Vov posicionada no seu interior.

Figura 2 - Plataforma de L'Vov e sua posição no forno de grafite.



Fonte: SKOOG et al, 2006

A GF AAS possui diversas vantagens, como melhoria dos limites de detecção de 10 a 100 vezes quando comparada aos atomizadores com chama, habilidade de introduzir microvolumes (2-20 μL) de amostra no atomizador e a possibilidade de automoção,¹⁰ além de maior tolerância à presença de carbono residual e constituintes da matriz, devido à parcial ou total remoção dos mesmos na etapa de pirólise.

3.2 Preparo de amostras

A etapa mais crítica na determinação quantitativa de elementos químicos é o preparo da amostra, devido a riscos de contaminação, perda do analito por volatilização, entre outros. O preparo da amostra envolve, principalmente, a decomposição da amostra e extração dos analitos antes da determinação. Nesta etapa, aproximadamente 61% do tempo total necessário para realizar a análise quantitativa é consumido e, além disso, cerca de 30% do erro total ocorre nesta etapa. Atualmente, o desafio no preparo de amostras é obter os melhores resultados, no menor tempo possível, com a mínima contaminação, baixo consumo de reagentes e menor geração de resíduos.¹³

O preparo da amostra pode ser realizado por uma simples diluição, ou com aquecimento para extração ou decomposição total. No entanto, para um pré-tratamento mais efetivo, na maioria das vezes é preciso adicionar reagentes à amostra e aplicar energia suficiente para quebrar ligações e a estrutura cristalina de compostos sólidos. Se necessário, é possível utilizar reagentes complementares para obtenção dos analitos em solução, idealmente compatíveis com a técnica analítica escolhida na etapa subsequente de quantificação. Os

métodos que mais se destacam no preparo de amostras são a decomposição por via seca e por via úmida.¹³

A decomposição por via seca pode ser realizada por fusão ou calcinação e é bastante empregada para materiais que não são decompostos por ácidos minerais concentrados à quente, ou que são atacados lentamente e/ou dissolvidos parcialmente, como por exemplo, cimentos, aluminatos, silicatos e minérios de Ti e Zr. As desvantagens da fusão são os riscos de contaminação devido a impurezas do fundente escolhido, contaminação dos cadinhos utilizados na fusão e perdas por volatilização. E a contaminação e perdas por volatilização são as principais desvantagens da calcinação.¹⁴

Na decomposição por via úmida são empregados agentes oxidantes para decompor amostras orgânicas antes da determinação do analito ou para sua extração de matrizes inorgânicas. Normalmente, são utilizados ácidos concentrados, e importantes aspectos devem ser considerados, tais como: a força do ácido, seu poder oxidante e complexante, ponto de ebulição, solubilidade do sal resultante, segurança na manipulação e pureza.¹³ A pureza dos reagentes é um aspecto crítico na decomposição por via úmida, devido à possibilidade de contaminação e uma etapa de purificação pode ser necessária.² Os métodos mais comuns de decomposição por via úmida envolvem sistema aberto ou sistema fechado. No sistema aberto a temperatura empregada é dependente do ponto de ebulição do solvente escolhido e apresenta alto risco de contaminação e/ou perda de analitos voláteis.¹³ Já no sistema fechado é necessária menor quantidade de amostra e reagentes, apresentando menor risco de contaminação e perda de analitos voláteis.² A decomposição por via úmida pode ser realizada mediante diferentes formas de energias: térmica, mecânica (ultrassom) e radiante (infravermelho, ultravioleta e micro-ondas).¹³

O petróleo é uma matriz complexa com fases mistas (orgânica, água e partículas), com diferentes viscosidades. Portanto, a determinação de metais em petróleo por espectrometria atômica requer um ajuste cuidadoso dos parâmetros instrumentais, bem como o preparo da amostra antes da etapa final de quantificação.⁴

Para o petróleo, a etapa de pré-tratamento pode ser realizada pela decomposição da matriz orgânica para se obter uma solução aquosa adequada para a análise, mediante diversos instrumentos. Diferentes abordagens têm sido utilizadas para a decomposição do petróleo, principalmente envolvendo agentes oxidantes na forma líquida (por exemplo, HNO₃ ou H₂O₂) ou na fase gasosa (por exemplo, ar ou oxigênio), sendo classificadas como decomposição por via úmida e decomposição por via seca, respectivamente.²

A decomposição por via seca em cadinhos de porcelana é mais efetiva para eliminação da matriz orgânica e o método de menor custo de preparo de amostra. Porém, é necessária uma grande quantidade de amostra, e apesar da simplicidade da técnica, ela não é comumente aplicada devido ao grande risco de contaminação e perda de elementos voláteis, além de apresentar um tempo de execução longo.¹⁵

Diversos trabalhos apresentam diferentes metodologias para decomposição por via úmida de petróleo e derivados. A decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento convencional tem sido pouco aplicada, o que pode estar relacionado com o fato de tal sistema apresentar baixa taxa de transferência de energia, que requer várias horas ou até mesmo dias para atingir uma decomposição completa da amostra. Já trabalhos que relatam a decomposição por via úmida de petróleo em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas são frequentemente encontrados na literatura.^{16,17,18} Isto porque esse método apresenta diversas vantagens, como segurança, controle da temperatura e da pressão durante a decomposição da amostra e menor tempo de execução que a decomposição em sistema fechado com aquecimento convencional.²

Alguns métodos alternativos de pré-tratamento de petróleo têm sido propostos para diminuir o tempo necessário das análises e simplificar a etapa preparo da amostra. Um exemplo é a diluição da amostra em solvente orgânico.² No entanto, apesar de ser um método simples e rápido, necessita do uso de soluções de calibração em meio orgânico de alto custo, as soluções de calibração podem mudar rapidamente sua concentração pela evaporação e/ou adsorção do analito nas paredes do recipiente de armazenamento, resultando em erros de análise.³ Outros exemplos são a utilização de emulsão, permitindo o preparo da amostra de forma rápida, possibilitando o uso de padrões aquosos na etapa de calibração, ou a utilização de condições suaves de extração dos analitos, ao invés da decomposição da amostra.²

3.2.1 Decomposição por via úmida com ácidos inorgânicos em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas

A decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas envolve o uso de radiação eletromagnética de 2450 MHz para decompor a amostra em um frasco de Teflon, TFM, PTFE ou quartzo. As micro-ondas interagem com as moléculas polares e induzem o alinhamento do momento de dipolo molecular com o campo elétrico no meio, que muda constantemente, provocando a rotação das moléculas e colisões intermoleculares, produzindo calor. Conseqüentemente, a taxa de decomposição no forno de micro-ondas é dependente da capacidade oxidante do ácido inorgânico empregado. O ácido nítrico apresenta a maior

eficiência, com um valor quase tão alto quanto a água, seguido de ácido fluorídrico e ácido sulfúrico.¹⁰

As decomposições assistidas por radiação micro-ondas em sistemas de alta pressão proporcionam uma mineralização mais completa do petróleo com maior segurança. Os frascos são desenvolvidos para operar em temperaturas elevadas e mecanismos de monitoramento de pressão e de temperatura são incorporados em praticamente todos os novos equipamentos, o controle em tempo real da temperatura e da pressão durante a decomposição é possível. Desta forma, a pressão e a segurança limitam a massa de amostra (em geral, quantidade de amostra inferior a 0,5 g são usadas).^{2,5}

Diversos problemas encontrados que causam limitações na etapa de preparo da amostra de petróleo, envolvendo a decomposição em forno de micro-ondas, podem ser resolvidos mediante uso de novos modelos de frascos e sistemas de decomposição. Um método de preparo de amostras baseado na decomposição por via úmida com a aplicação simultânea de radiação ultravioleta e micro-ondas, numa operação simples (frasco único), pode ser utilizado para o preparo de amostras de petróleo. Esse método foi proposto para se obter uma decomposição mais eficiente, reduzindo o tempo de preparo da amostra, possibilitando o uso de ácidos diluídos, além de a solução final apresentar baixos teores de carbono residual.^{2, 5,14}

A técnica de combustão iniciada por micro-ondas (MIC) foi proposta com o objetivo de unir as vantagens da decomposição por via úmida com aquecimento por radiação micro-ondas e da combustão em sistemas fechados, como a bomba de combustão e o frasco de Schöniger. Neste procedimento, a combustão ocorre num frasco fechado de quartzo que é pressurizado com oxigênio e a etapa de ignição é feita por radiação micro-ondas, mediante uma solução de nitrato de amônio diluída como auxiliar de ignição. Como a decomposição é realizada em frasco de quartzo, a possibilidade de contaminação é reduzida, além de outras características como: economia de tempo, baixos teores de carbono residual na solução decomposta, emprego de frascos de alta pressão, que permitem uma etapa de refluxo após a combustão, e a possibilidade do uso de ácidos diluídos.¹⁴ Para a determinação de metais e metalóides em amostras de petróleo pesado e leve por ICP-MS e ICP OES, utilizando MIC, boas recuperações foram obtidas mediante a utilização de ácidos diluídos. Os resultados foram concordantes com os obtidos pela decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas. Desse modo, a MIC é um método adequado para o preparo de amostras de petróleo.²

A decomposição de amostras em sistema fechado mediante o aquecimento com radiação micro-ondas mostrou ser mais rápida, eficiente e segura em comparação com aquela que emprega aquecimento convencional. Além disso, o uso de recipientes fechados durante o tratamento com micro-ondas reduz a possibilidade de contaminação das amostras, diminui o número de reagentes necessários para converter a amostra em uma solução, a perda de elementos voláteis pode ser evitada ou minimizada, possibilita o controle da pressão e da temperatura aplicada no frasco de decomposição, proporciona maior precisão nos resultados e maior eficiência de decomposição, tornando-se adequada para a determinação dos elementos de interesse.^{10,14}

3.2.2 *Extração assistida por ultrassom*

O uso do ultrassom é uma alternativa para extração de metais e metalóides de amostras de petróleo e derivados. A radiação ultrassônica induz cavitação acústica no meio líquido, que envolve a geração, expansão, oscilação, divisão e implosão de numerosas pequenas bolhas de gás, chamadas de bolhas de cavitação. Como resultado da implosão cavitacional da bolha, temperatura e pressão extremas são geradas no centro da bolha colapsada, que resultam na termólise do soluto, bem como na formação de radical hidroxila e peróxido de hidrogênio.¹⁹ Como consequência do fenômeno de cavitação, o analito presente na amostra pode ser extraído para a solução, a qual pode ser introduzida no atomizador do instrumento analítico.²⁰

A extração ácida assistida por ultrassom mostrou-se eficaz no pré-tratamento da amostra para a análise elementar.²⁰ Os principais equipamentos usados na extração assistida por ultrassom são do tipo banho e sonda.² Os geradores de ultrassom transformam energia elétrica em energia ultrassônica, que é uma energia mecânica. A eficiência dessa transformação de energia depende não somente do próprio equipamento (por exemplo, o número, potência e disposição dos transdutores, posição dos frascos da amostra na cavidade),²¹ mas também da necessidade ou não do pré-aquecimento da amostra, da concentração do ácido utilizado e do tempo de exposição à radiação ultrassônica.²⁰

Diversos resultados controversos são reportados sobre a eficiência da extração assistida por ultrassom para amostras de petróleo e derivados e, por isso, é de grande importância otimizar as condições de trabalho.²⁰ Porém, é possível encontrar na literatura trabalhos que reportam a extração efetiva de Fe, Ni e V em asfalteno, mediante ácidos concentrados²⁰ e a extração eficiente de Cr, Mo, V, Ti, Cd, Fe, Mn, Ni e Zn em petróleo bruto mediante ácidos diluídos,²² comprovando que com as condições otimizadas a extração

assistida por ultrassom pode ser um método adequado de pré-tratamento da amostra de petróleo para posterior determinação de elementos-traço.

Um aspecto importante da extração assistida por ultrassom, como um método de preparo de amostra, é a possibilidade de reduzir a utilização de ácidos concentrados, que são comumente utilizados na decomposição por via úmida. Dessa forma, a extração pode ser realizada com soluções de ácido diluído, estando de acordo com as recomendações da química verde. As principais vantagens de se utilizar a extração assistida por ultrassom são o baixo custo de operação, possibilidade de se utilizar ácidos diluídos, menor quantidade de resíduos gerados, além de ser necessário menor tempo, para extração quantitativa do analito, em relação à decomposição por via úmida.²

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais e reagentes

Para o preparo de todas as soluções e amostras foi utilizada água desionizada com resistividade de 18,2 M Ω cm, purificada em um sistema MilliQ[®] da Millipore, e reagentes de grau analítico. Ácido nítrico PA (HNO₃) 65% (m/m) da marca Sigma-Aldrich foi purificado por destilação abaixo do ponto de ebulição em um destilador “sub-boiling” (Distillacid, Berghof), para posterior utilização. O solvente orgânico utilizado na etapa de extração assistida por ultrassom foi éter etílico PA (C₄H₁₀O) da marca Química Moderna e o modificador químico utilizado na determinação de V foi preparado a partir da solução de Mg(NO₃)₂ 1% (m/v) da marca Perkin Elmer.

As soluções padrão foram preparadas em HNO₃ 2% (v/v) a partir da adequada diluição de solução estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de Ni e de solução estoque contendo 1000 mg L⁻¹ de V, ambas da Sigma-Aldrich.

As amostras foram decompostas em frascos feitos de PTFE (politetrafluoroetileno) com capacidade máxima para 50 mL e com tampa de rosca, no bloco metálico da TECNAL, modelo TE-007D, constituído por controlador eletrônico de temperatura, e em frascos de TFM (tetrafluormetoxi) modelo EasyPrep do forno de micro-ondas (Mars 6, CEM).

4.2 Limpeza do material

Os frascos utilizados no armazenamento das soluções das amostras foram deixados em contato com solução de HNO₃ 10% (v/v) pelo período mínimo de 48 horas e após foram enxaguados com água desionizada ultrapura.

Os frascos de decomposição de PTFE, utilizados para a decomposição das amostras, foram descontaminadas com 3 mL de HNO₃ destilado e posteriormente enxaguados com água desionizada ultrapura. Os frascos de TFM foram descontaminados com 6 mL de HNO₃ destilado, utilizando-se o programa de aquecimento sugerido pelo fabricante do forno de micro-ondas. Após, os frascos foram enxaguados com água desionizada ultrapura.

4.3 Amostras

Foram recebidas amostras de petróleo brasileiro doadas pela PETROBRAS, sendo nomeadas de A, B e C. A identificação original das mesmas não será mencionada neste trabalho, como forma de garantir o sigilo com relação aos resultados produzidos.

Para avaliar a exatidão do método proposto foi utilizado material de referência certificado HU-1 (*used oil*) da SCP Science Corporate Headquarters.

4.4 Preparo das amostras

4.4.1 Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento convencional

Alíquotas com aproximadamente 110 mg da amostra de petróleo, foram pesadas nos frascos de decomposição de PTFE, após foram adicionados 3 mL de HNO₃ destilado e a mistura foi deixada em repouso por 24 horas. As amostras foram preparadas em triplicata e o programa de temperatura empregado foi efetuado baseado em testes prévios com base em evidências visuais e conhecimento do ponto de ebulição do HNO₃. O programa de temperatura é citado na Tabela 1. As soluções decompostas foram transferidas para frascos de polipropileno (PP) graduado e o volume foi aferido a 30 mL com água ultrapura. As soluções foram ainda diluídas 2 vezes em HNO₃ 2% (v/v), antes da etapa de quantificação

Tabela 1 - Programa de temperatura para decomposição das amostras em sistema fechado com aquecimento convencional.

Temperatura, °C	Tempo, min
60	60
80	60
100	60
120	60
140	120
160	120

4.4.2 Decomposição por via úmida em sistema fechado assistido por radiação micro-ondas

Aproximadamente 210 mg da amostra de petróleo foi pesada em frascos de TFM. Logo após, foram adicionados 6 mL de HNO₃ destilado e então as amostras foram submetidas à aquecimento em forno de micro-ondas, seguindo-se as recomendações do método Waste Motor Oil, sugerido pelo fabricante do forno de micro-ondas, que é mostrado na Tabela 2.

As soluções decompostas foram transferidas para frascos de PP graduados e o volume da solução foi aferido a 30 mL com água ultrapura. As soluções foram ainda diluídas 2 vezes para Ni e 4 vezes e 2 vezes para V, para posterior quantificação.

Tabela 2 - Programa de aquecimento para decomposição de petróleo em forno de micro-ondas.

Temperatura, °C	Rampa, min	Tempo, min	Pressão, bar	Potência máxima, W
200	20	15	55	1050

4.4.3 Extração assistida por ultrassom empregando ácido diluído

Alíquotas de aproximadamente 50 mg da amostra B foram pesadas em frascos de PP e posteriormente foi adicionado 0,5 mL de éter etílico. Após, foram adicionados 10 mL de HNO₃ 50% (v/v) e a solução da amostra foi, então, deixada em banho maria a 90 °C, por 30 minutos. Logo após o aquecimento, a solução foi colocada em banho ultrassom (Ultra Sonic Cleaner, Unique), na temperatura de 80 °C, com frequência de 25 kHz por 35 minutos.

4.5 Instrumentação

Para a determinação de Ni e V foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite (PinAAcle 900T, Perkin Elmer) equipado com auto amostrador (AS 900), um tubo de grafite recoberto piroliticamente e plataforma de L'Vov integrada, com aquecimento transversal, correção do sinal de fundo baseado no Efeito Zeeman e campo magnético aplicado de 0,8 T. O volume de amostra introduzido no tubo de grafite através do auto amostrador foi 20 µL e o volume de modificador químico, Mg(NO₃)₂, para determinação de V, foi 5 µL (5 µg). A limpeza do pipetador automático foi feita com uma solução de HNO₃ 1% (v/v) em Triton X-100 0,01% (v/v). Argônio com pureza de 99,996% (White Martins) foi utilizado como gás de purga.

Tabela 3 - Parâmetros instrumentais utilizados na determinação dos elementos por GF AAS.

Parâmetros	Elemento	
	Ni	V
Lâmpada	HCL	HCL
Linhas espectrais (nm)	232,00	318,40
Corrente (mA)	25	40
Fenda espectral (nm)	0,2	0,7
Integração (Abs s ⁻¹)	área	área
Tempo de integração (s)	5	5

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das amostras de petróleo

O grau API é uma medida de densidade do petróleo e derivados, estabelecida pelo *American Petroleum Institute* (API). O óleo pode ser classificado como extra pesado, pesado, médio e leve, dependendo do seu °API. Quanto maior o °API, menos denso é o petróleo. A determinação exata do °API do petróleo e derivados é necessária para a conversão de volumes medidos para volumes na temperatura padrão que é de 15,56 °C. O °API relacionado com outras propriedades pode ser usado para se obter informação aproximada da composição de hidrocarbonetos, do calor de combustão e também pode ser considerado um parâmetro crítico sobre a qualidade do petróleo.¹

As amostras utilizadas neste estudo foram gentilmente cedidas pela PETROBRAS e informações adicionais sobre sua caracterização não foram fornecidas, como teor de enxofre, água e sais. As informações do °API, classificação e origem das amostras são apresentadas na Tabela 4, bem como a identificação designada para cada amostra neste trabalho.

Tabela 4 - Informações fornecidas das amostras de petróleo.

Amostra	°API	Classificação	Origem
A	10,8	Extra pesado	Marítima
B	23,5	Médio	Marítima
C	27,4	Médio	Marítima

5.2 Otimização dos parâmetros instrumentais

Para verificar as melhores condições de determinação de Ni e V foram avaliadas a temperatura de pirólise e de atomização, para cada elemento. Para tal foi utilizada a amostra A após sua decomposição em sistema fechado com aquecimento convencional. Absorbância integrada, precisão e a sensibilidade (massa característica) foram os parâmetros avaliados a fim de se estabelecer o melhor programa de temperatura e tempo.

Cabe ressaltar que o ajuste do programa de aquecimento é de fundamental importância no que se refere à determinação de elementos-traço por GF AAS, principalmente para o petróleo, devido à complexidade da sua matriz.

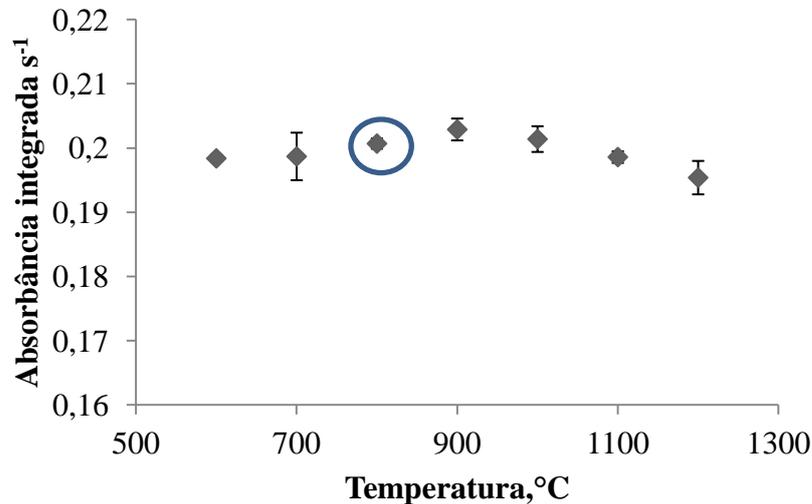
A presença de complexos organometálicos tais como as porfirinas, principalmente de Ni e V no petróleo, exemplifica a complexidade dessa matriz. Esses compostos apresentam

alto poder complexante o que lhes confere uma alta estabilidade de formação,²³ e, então, é necessário aplicar condições extremas para destruir esses complexos, que são parcialmente ou totalmente voláteis, sem que haja a perda do metal através da volatilização do complexo na etapa de decomposição.¹

5.2.1 Otimização da temperatura de pirólise e atomização para determinação de Ni

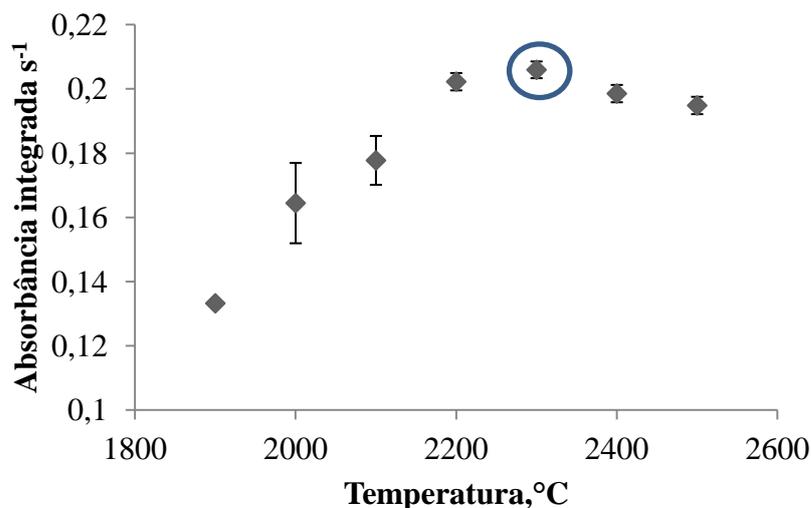
Segundo a Figura 3, a temperatura de pirólise adotada para a determinação de Ni foi 800 °C. Nessa temperatura não há perda do analito e a precisão dos resultados é boa pois o desvio padrão relativo (RSD) é menor do que o observado à 900 °C.

Figura 3 - Curva de temperatura de pirólise para Ni, em petróleo (amostra A), utilizando-se a GF AAS.



A temperatura de atomização escolhida para o Ni foi 2300 °C, pois nesta temperatura observou-se massa característica (m_0) de 28,3 pg, sendo a m_0 recomendada pelo fabricante de 20 pg. Apesar de a m_0 ser maior que a indicada pelo fabricante, pode-se considerar boa a sensibilidade, pois já foi relatado na literatura²⁴ m_0 de até 45 pg.

Figura 4 - Curva de temperatura de atomização para Ni, em petróleo (amostra A), utilizando-se a GF AAS.



Alguns autores^{25,26,24} relatam a necessidade de se empregar modificador químico na determinação de Ni em amostras de petróleo. No entanto, não foi observada diferença significativa quando do uso de modificador químico, no sinal de absorbância do Ni e na sensibilidade. Portanto, optou-se por não utilizar modificador químico para evitar aumento do sinal do branco analítico.

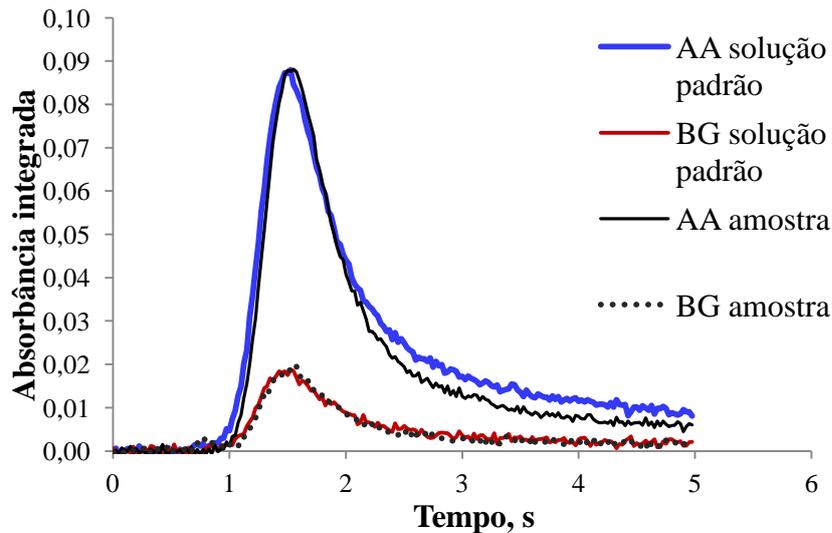
As temperaturas de secagem foram escolhidas conforme o ponto de ebulição do HNO₃, que foi o solvente empregado na etapa de decomposição. Foram realizadas duas etapas de secagem, para evitar projeção da amostra no interior do forno de grafite e então diminuir o risco de perda do analito. O programa de temperatura e tempo otimizado para determinação de Ni por GF AAS é apresentado na Tabela 5, que está de acordo com os encontrados na literatura.^{27,28}

Tabela 5 - Programa de aquecimento para determinação de Ni em amostras de petróleo por GF AAS.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, s	Tempo, s	Vazão de Ar, mL min ⁻¹
Secagem	110	15	15	250
Secagem	130	5	30	250
Pirólise	800	10	20	250
Atomização	2300	0	5	0
Limpeza	2400	1	3	250

Os sinais obtidos para solução padrão e para a amostra A, decomposta em sistema fechado com aquecimento convencional, mediante o programa de aquecimento citado na Tabela 5, são apresentados na Figura 5. Foi possível observar que o sinal de fundo não é intenso, sendo corrigido pelo Efeito Zeeman, demonstrando, então, que houve remoção eficiente dos resíduos da matriz da amostra na etapa de pirólise.

Figura 5 - Sinais obtidos para solução padrão e para amostra de petróleo na determinação de Ni por GF AAS.



5.2.2 Otimização da temperatura de pirólise e atomização para determinação de V

De forma análoga à determinação de Ni, foram avaliadas as temperaturas de pirólise e de atomização, para a amostra A, para determinação de V. Os resultados obtidos são mostrados na Figura 6 e na Figura 7, respectivamente.

Figura 6 - Curva de temperatura de pirólise para V, em petróleo (amostra A), utilizando-se a GF AAS.

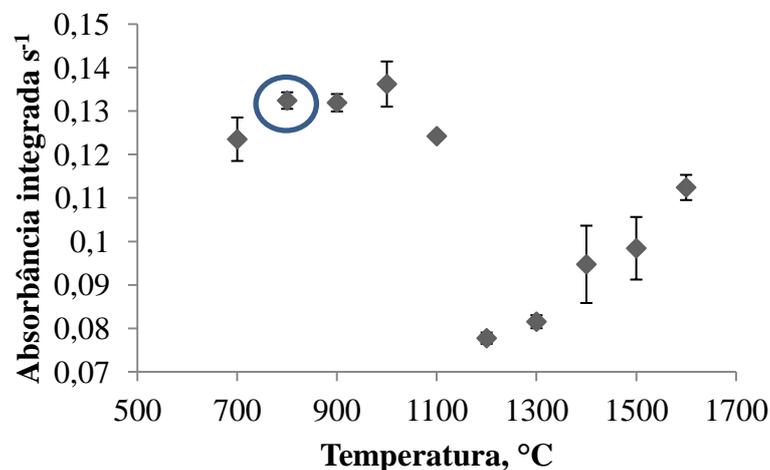
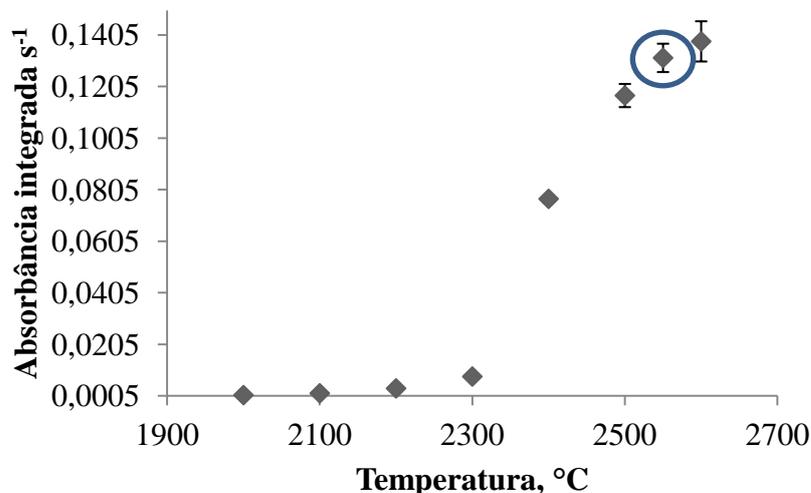


Figura 7 - Curva de temperatura de atomização para V, em petróleo (amostra A), utilizando-se a GF AAS.



A curva de temperatura de pirólise para V apresenta comportamento diferente daquela obtida para Ni. Esse comportamento pode ser explicado pela característica do V, que forma diferentes compostos no tubo de grafite, como óxidos refratários e carbetos.

O máximo de absorbância é observado a 1000 °C para V, no entanto a essa temperatura o desvio padrão é mais alto do que a 800 °C, sendo, então, esta a temperatura escolhida. É possível encontrar na literatura o emprego de temperaturas mais altas para V na etapa de pirólise.^{29,30,31} No entanto, o estudo feito mostrou que para a amostra, em temperaturas mais altas como 1400 e 1500 °C, o desvio padrão aumentou e houve perda do analito, como se pode observar na Figura 6.

De acordo com a Figura 7, não foi observada queda no sinal de absorbância quando do aumento da temperatura, mas apenas aumento, pois o V apresenta a característica de atomizar em altas temperaturas. Porém o equipamento de trabalho opera até 2600 °C e, portanto, não foi possível aquecer o tubo de grafite acima de 2600 °C. Observou-se pouca diferença nos sinais de absorbância entre a temperatura de 2550 e 2600 °C, optando-se pela temperatura mais baixa para preservar o tubo de grafite.

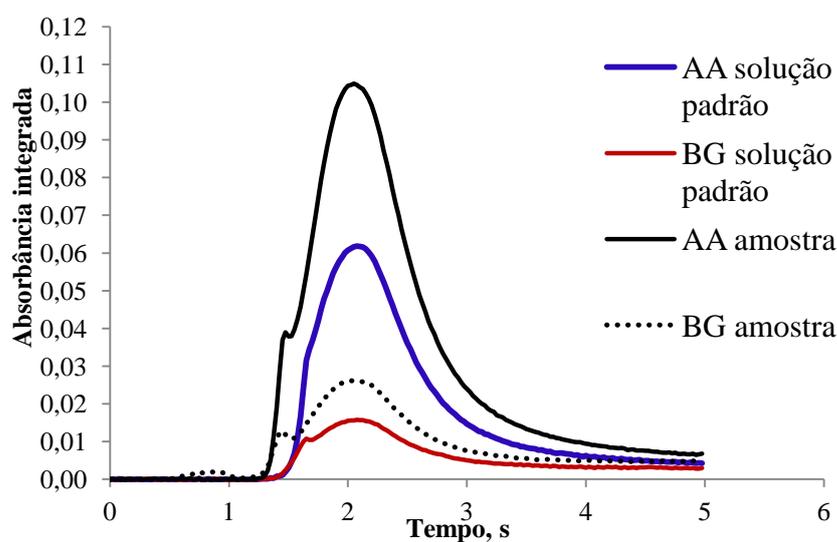
O programa de temperatura e tempo otimizado utilizado na determinação de V em petróleo por GF AAS é mostrado na Tabela 6 e está de acordo com o encontrado na literatura.²⁷

Tabela 6 - Programa de aquecimento para determinação de V em amostras de petróleo por GF AAS.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, s	Tempo, s	Vazão de Ar, mL min ⁻¹
Secagem	110	10	30	250
Secagem	130	5	15	250
Pirólise	800	10	20	250
Atomização	2550	0	5	0
Limpeza	2600	1	3	250

Os sinais obtidos para V na solução padrão e na amostra A (decomposta em sistema fechado com aquecimento convencional), com a utilização do programa de aquecimento citado na Tabela 6 são apresentados na Figura 8. A m_0 obtida foi de 70,2 pg, estando de acordo com os valores relatados na literatura, de 63 pg até 87 pg,^{29,32} apesar da massa característica indicada pelo fabricante ser de 42 pg. Cabe ressaltar que os valores indicados pelo fabricante não tem relação com a matriz da amostra, pois são determinados em soluções diluídas de ácido nítrico.

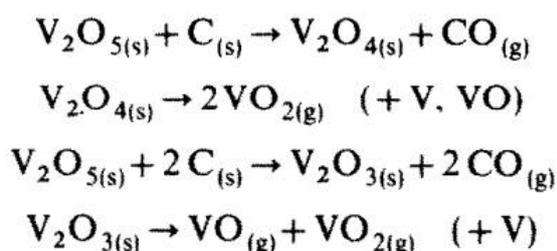
Figura 8 - Sinais obtidos para solução padrão e para amostra de petróleo A na determinação de V, empregando-se modificador químico Mg(NO₃)₂, por GF AAS.



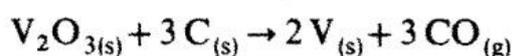
5.2.2.1 Emprego de modificador químico na determinação de V por GF AAS

Diversos estudos propõem mecanismos de produção de vapor atômico de V no tubo de grafite. Sturgeon *et al*³³ elucidaram como ocorre a formação de V livre, na forma de vapor, no

forno. Eles propuseram uma rota em que V_2O_5 é decomposto à V_2O_3 na forma sólida acima de 1750 °C. Após esta temperatura, V_2O_3 é decomposto a VO gasoso, em uma temperatura próxima a 1950 °C.³⁰ Porém, estudos combinando as técnicas GF AAS e a espectrometria de massa foram feitos por Styris e Kaye³⁴ e explicam o processo de atomização do V conforme o mecanismo seguinte³⁵:



Sendo a principal rota para formação de V gasoso:



Segundo este mecanismo, os sais de V são hidrolisados a V_2O_5 e reduzidos a V_2O_3 , em temperaturas abaixo de 700 °C. O V_2O_3 á 1700 °C é então decomposto a V, na forma sólida. O VO e VO_2 são espécies moleculares transientes na fase gasosa, em temperaturas na faixa de 1700 °C, antes mesmo do aparecimento de V na forma gasosa acima de 2200°C. De acordo com esse mecanismo, o V na forma sólida sublima a temperaturas acima de 2300°C, na qual ocorre um aumento rápido de V na forma gasosa.^{30, 35}

Além da formação de óxidos refratários no tubo de grafite, o vanádio forma carbetos estáveis durante a etapa de pirólise, por interagir fortemente com o carbono do forno de grafite, sendo então necessário empregar temperatura mais alta na etapa de atomização para a liberação do V e sua determinação por GF AAS.³⁶

Para que a quantificação de V nas amostras de petróleo não fosse comprometida, devido a formação de diferentes compostos de V com o tubo de grafite, optou-se por utilizar modificador químico $Mg(NO_3)_2$. Conforme a literatura,³⁰ o $Mg(NO_3)_2$ reage com o V antes de temperaturas mais altas serem alcançadas no forno, evitando a perda do analito antes da etapa de atomização,³⁰ possibilitando a determinação total de V presente nas amostras.

5.3 Decomposição por via úmida em sistema fechado com aquecimento convencional e assistido por radiação micro-ondas

Para avaliar os métodos de decomposição das amostras de petróleo foram feitas decomposições em sistema fechado com aquecimento convencional e em sistema fechado sob radiação micro-ondas, das amostras A, B e C, conforme descrito nos itens 4.4.1 e 4.4.2. Na

Tabela 7 são apresentados os valores das concentrações de Ni, mediante os dois métodos de decomposição por via úmida empregados.

Tabela 7 - Resultados obtidos na determinação de Ni nas amostras de petróleo decompostas por via úmida.

Amostra	Aquecimento convencional	Micro-ondas
	Conc. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Conc. ($\mu\text{g g}^{-1}$)
A	$15,92 \pm 0,50$	$15,28 \pm 0,59$
B	$16,09 \pm 0,78$	$15,14 \pm 0,46$
C	$9,83 \pm 0,63$	$9,19 \pm 0,66$

Foi aplicado o teste estatístico t ,³⁷ para a comparação dos resultados citados na Tabela 7. As concentrações obtidas de Ni, comparando-se os dois procedimentos de decomposição, para cada amostra, foram concordantes em um nível de confiança de 95%. O desvio padrão relativo foi menor que 8%, indicando boa precisão do método, considerando a complexidade da matriz da amostra.

Na Tabela 8 são citadas as concentrações de V, para as amostras de petróleo decompostas em sistema fechado com aquecimento convencional e assistido por radiação micro-ondas.

Tabela 8 - Resultados obtidos na determinação de V nas amostras de petróleo decompostas por via úmida.

Amostra	Aquecimento convencional	Micro-ondas
	Conc. ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Conc. ($\mu\text{g g}^{-1}$)
A	$25,73 \pm 0,93$	$26,51 \pm 0,44$
B	$25,17 \pm 0,49$	$24,07 \pm 0,43$
C	$10,19 \pm 0,38$	$9,91 \pm 0,14$

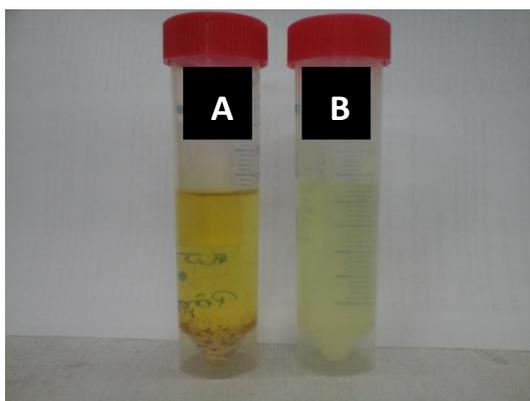
Para avaliar se os resultados obtidos para V, nos dois procedimentos de decomposição, eram estatisticamente iguais, aplicou-se o teste t .³⁷ O teste t revelou que as concentrações obtidas para os diferentes métodos de decomposição eram concordantes em um nível de confiança de 95%. Ademais, tinham boa precisão, sendo o desvio padrão relativo menor que 4%.

A avaliação da eficiência de decomposição, geralmente, é feita através da determinação do teor de carbono residual presente na solução da amostra, após a decomposição. No entanto, esta avaliação não foi feita no presente trabalho. Porém, a técnica empregada, GF AAS, é mais tolerante à presença de carbono residual, devido a remoção do

mesmo na etapa de pirólise, diferentemente das técnicas de ICP OES e ICP-MS, em que a presença de matriz orgânica pode causar instabilidade no plasma ou até mesmo sua extinção. Além disso, há interferência pela formação de íons poliatômicos de carbono no plasma, deposição de carbono no cone de amostragem ou *skimmer* e diferente eficiência de nebulização e de transporte do aerossol, bem como o transporte dos íons para o de detector de massa no instrumento de ICP-MS.^{15,16}

Na Figura 9, é possível observar que na decomposição em sistema fechado com aquecimento convencional (A), a solução obtida apresenta uma cor amarela intensa e material particulado, características de uma baixa eficiência de decomposição. Em contra partida, a solução decomposta da amostra em sistema fechado assistido sob radiação micro-ondas (B) é uma solução límpida.

Figura 9 - Soluções das amostras de petróleo decompostas em sistema fechado com aquecimento convencional (A) e em sistema fechado sob radiação micro-ondas (B).



De acordo com a avaliação visual (Figura 9) é possível afirmar que a decomposição em sistema fechado assistida por radiação micro-ondas foi mais eficiente. Provavelmente, em razão da pressão e temperatura, da ordem de 55 bar e 200 °C, respectivamente. Essas condições favorecem as reações químicas de oxidação da matéria orgânica pelo ácido nítrico. Em sentido contrário, na decomposição com aquecimento convencional existem limites inferiores de temperatura e pressão. Embora, a massa de amostra utilizada tenha sido aproximadamente duas vezes menor, quando comparada com a utilizada no método de decomposição assistida por radiação micro-ondas, a decomposição total do petróleo não foi alcançada.

5.4 Parâmetros de mérito

5.4.1 Limites de detecção e quantificação

O limite de detecção (LD) é a menor concentração em que se pode detectar a presença do analito com uma dada certeza. É usualmente definido como $3s + b$, onde “s” é o desvio padrão de dez medidas do branco e “b” é a média das dez leituras do branco. A menor concentração de analito que pode ser detectada com precisão e exatidão aceitáveis é definida como limite de quantificação (LQ). O LQ é determinado pelo cálculo: $LQ = 10s + b$. Para os cálculos de LD e LQ foram consideradas as massas médias de amostra, 110 mg para sistema fechado com aquecimento convencional e 210 mg para sistema fechado com aquecimento por radiação micro-ondas, e volume final de 30 mL. Os LDs e LQs obtidos para Ni e V neste trabalho são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9 - Limites de detecção e quantificação.

	Ni		V	
	Radiação micro-ondas, $\mu\text{g g}^{-1}$	Aquecimento Convencional, $\mu\text{g g}^{-1}$	Radiação micro-ondas, $\mu\text{g g}^{-1}$	Aquecimento Convencional, $\mu\text{g g}^{-1}$
LD	0,10	0,36	1,20	1,52
LQ	0,82	0,41	1,59	1,85

Os limites de detecção obtidos para Ni e V estão de acordo com os valores encontrados na literatura^{24,26,29,36} para petróleo e derivados.

5.4.2 Exatidão

Para verificar a exatidão dos métodos propostos foi realizada a determinação de Ni e V no material de referência certificado SCP Science HU-1 (*used oil*) e os resultados são apresentados na Tabela 10.

Informações referentes ao °API do material de referência certificado não fornecidos no certificado, porém pela análise visual foi possível perceber que se trata de um óleo muito mais leve, com °API maior do que aquele nas amostras de petróleo. Sendo assim, as frações mais pesadas do petróleo, que são mais complexas, devem estar presente em menor concentração no material de referência certificado, facilitando a sua decomposição quando comparado às amostras de petróleo analisadas neste trabalho.

Tabela 10 – Concentrações de Ni e V determinados no material de referência certificado SCP Science HU-1.

SCP Science HU-1	Ni ($\mu\text{g g}^{-1}$)		V ($\mu\text{g g}^{-1}$)	
	Valor certificado	Valor determinado	Valor certificado	Valor determinado
Aquecimento convencional	45 ± 3,0	44,0 ± 1,2	7,0 ± 0,5	6,8 ± 0,7
Micro-ondas		42,0 ± 1,6		7,0 ± 0,4

As concentrações de Ni e V encontradas no material de referência certificado, após a decomposição mediante dois sistemas diferentes, foram concordantes com os valores certificados em um nível de confiança de 95%.

5.5 Extração assistida por ultrassom

Como alternativa aos métodos de preparo de amostra de petróleo propostos pela ASTM (*American Society for Testing and Materials*) para determinação de Ni e V em petróleo³⁸, propôs-se nesse trabalho a extração assistida por ultrassom. Na Tabela 11 são apresentados os métodos propostos pela ASTM.

Tabela 11 - Pré-tratamento de amostras de petróleo segundo as normas da ASTM.

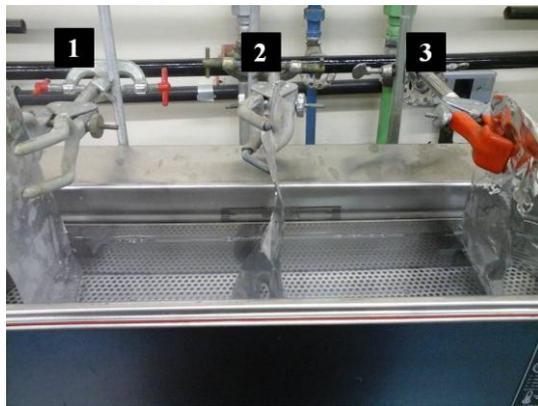
Norma	Método de pré-tratamento
D5863	Diluição com solvente orgânico ou decomposição por via úmida
D5708	Combustão ou diluição com solvente orgânico
D7691	Diluição com solvente orgânico
D7876	Decomposição por via úmida assistida por radiação micro-ondas

A extração assistida por ultrassom foi proposta para que a etapa de pré-tratamento fosse mais rápida, com menor consumo de energia, de menor custo e que permitisse o emprego de ácidos diluídos, diminuindo a quantidade de resíduos gerados.

5.5.1 Otimização das condições do banho de ultrassom

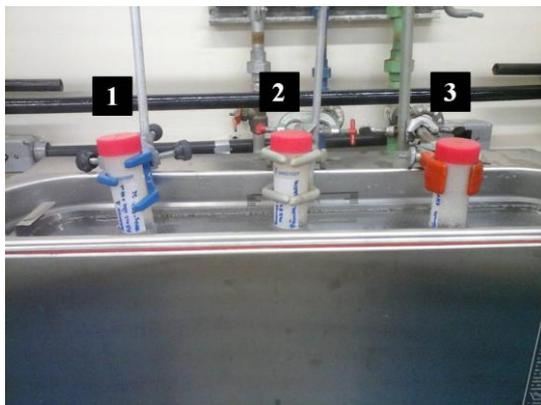
Primeiramente, foi feito um estudo do local, no banho de ultrassom, com maior incidência de radiação ultrassônica. O banho ultrassom utilizado no trabalho possui um transdutor e, segundo a literatura, a posição com máxima intensidade para o fenômeno de cavitação, é acima do transdutor.²¹ Na Figura 10, é ilustrado como foi feito o estudo. Foram colocadas folhas de papel alumínio em três posições no banho de ultrassom, a fim de verificar a altura e a posição de maior incidência.

Figura 10 - Estudo da localização no banho de ultrassom com maior incidência de radiação ultrassônica.



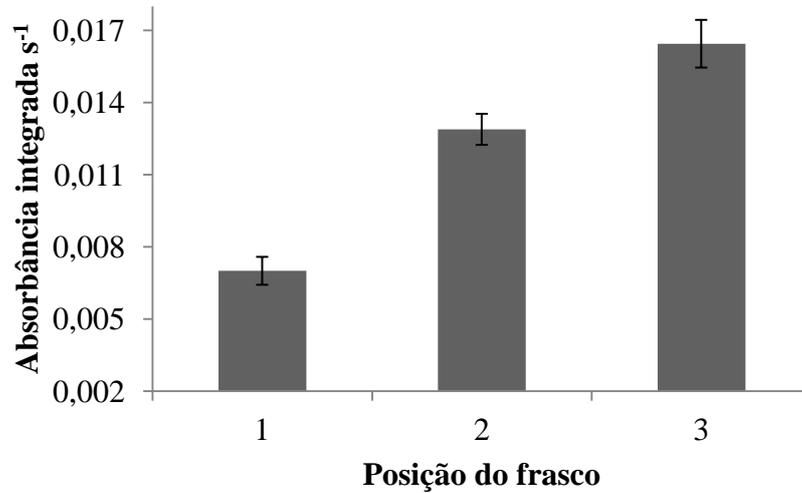
A posição três foi identificada como a de maior incidência de radiação ultrassônica. Para confirmar, foi feito um estudo das mesmas posições, porém com frascos contendo petróleo (amostra B), como pode ser visto na Figura 11.

Figura 11 - Posição do frasco contendo petróleo (amostra B), no banho ultrassom.



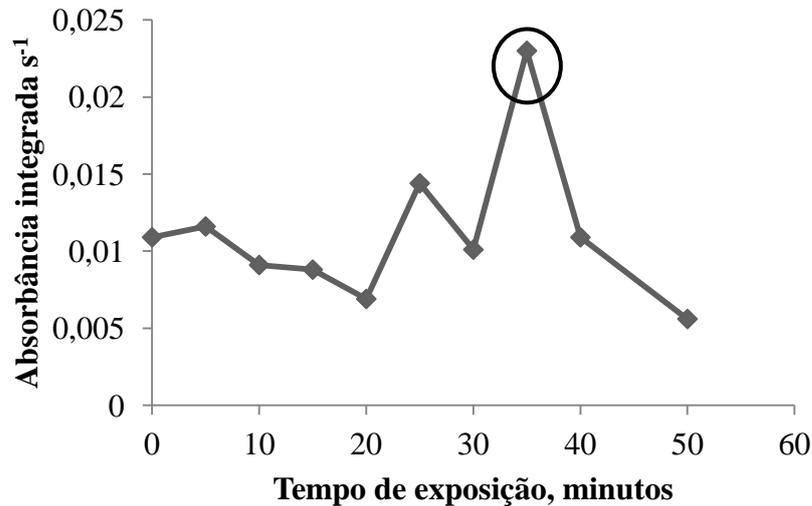
Posteriormente, foram feitas leituras da absorbância do Ni nos frascos de cada posição. Os resultados são apresentados na Figura 12 e evidenciam que a posição com maior incidência é a três.

Figura 12 – Absorbância de Ni em função da posição do frasco com petróleo (amostra B), no banho ultrassom.



Após o estudo da posição no banho ultrassom com maior incidência de radiação, foi avaliado o tempo de sonicação. Para isso, foram feitos comparados diferentes tempos de extração, para posterior leitura da absorbância do Ni para cada extrato, numa solução diluída cinco vezes. Na Figura 13 é mostrada a relação do tempo de sonicação com a absorbância de Ni obtida.

Figura 13 - Relação do tempo de sonicação com a absorbância de Ni obtida para petróleo (amostra B).



Com o estudo do tempo de exposição ao ultrassom, pôde-se verificar que a maior eficiência de extração foi alcançada com 35 minutos. Com 40 e 50 minutos de sonicação, a eficiência de extração foi aproximadamente 50% e 75% menor, respectivamente, quando comparada ao valor máximo obtido. Esse fenômeno pode ser explicado pela formação de

diferentes espécies químicas durante a sonicação, sendo possível que um tempo muito longo de exposição provoque a recombinação de diferentes estruturas no líquido, formando novas espécies e reduzindo os íons livres em solução,³⁹ ou até mesmo gerar espécies que volatilizam ou precipitam durante a sonicação.

5.5.2 Resultados da extração assistida por ultrassom

Após avaliar as condições de operação no banho de ultrassom foram feitas extrações (em triplicata) da amostra B, conforme procedimento descrito no item 4.4.3. A concentração de Ni encontrada foi de $4,95 \pm 0,5 \mu\text{g g}^{-1}$, valor menor do que é encontrado na amostra decomposta por via úmida (ver Tabela 7).

O resultado obtido para a extração assistida por ultrassom mostra que a mesma não foi efetiva, não permitindo a continuidade do trabalho. Comparando-se com os valores obtidos quando se utiliza os métodos de preparo de amostra convencionais, só é possível extrair 30% da concentração total de Ni na amostra B, com desvio padrão relativo alto, que indica a baixa precisão. Segundo a literatura,^{20,22} é possível realizar extração quantitativa de metais em petróleo e derivados, porém a complexidade das amostras de petróleo utilizadas podem ter dificultado o bom rendimento da extração, pois as amostras citadas nos trabalhos publicados não são especificadas quanto ao °API, podendo ser amostras com °API superior do que o das amostras analisadas no presente trabalho, apresentando então menor viscosidade e facilitando a solubilização em solvente orgânico.

Além disso, foi proposto neste trabalho a utilização de um solvente orgânico menos tóxico, éter etílico, do que o indicado na literatura, tolueno.^{20,22} A mistura de éter etílico e ácido diluído foi proposta visando-se os princípios da química verde, porém não se observou solubilização total com a mistura empregada, sendo outra adversidade que pode ter impedido a extração quantitativa de Ni na amostra de petróleo utilizada.

6 CONCLUSÃO

As concentrações obtidas de Ni e V nas amostras de petróleo após decomposição em sistema fechado com aquecimento convencional e em sistema fechado sob radiação micro-ondas foram concordantes em um nível de confiança de 95%. Além disso, nas amostras de petróleo analisadas a $Ni/V < 1$, comprovando que o método desenvolvido é adequado para predição da origem do óleo, tendo-se em vista que para petróleos de origem marítima essa razão é ≤ 1 . Portanto, os resultados encontrados neste trabalho são coerentes com as informações da origem das amostras.

A exatidão dos métodos propostos mostrou que as técnicas aplicadas são adequadas para a determinação rotineira de Ni e V em amostras de petróleo com °API de 10,8 – 27,4.

A extração assistida por ultrassom não foi quantitativa em relação à concentração total de Ni na amostra de petróleo B. Devido a isso, não foi possível dar continuidade no trabalho de determinação de Ni e V nas amostras de petróleo. O método de extração assistido por ultrassom poderá ser avaliado para petróleo com °API maior do que 27,4, com o objetivo de estabelecer um método de pré-tratamento de menor custo, mais rápido e que esteja de acordo com os princípios da química verde.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) SPEIGHT, J. G. **Handbook of Petroleum Product Analysis**. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.
- 2) MELLO, P. A. et al. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil-A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 746, p. 15-36, 2012.
- 3) AMORIM, F. A. C. et al. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. **Talanta**, v. 72, n. 2, p. 349-359, 2007.
- 4) DUYCK, C. et al. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 939-951, 2007.
- 5) MESTER, Z.; STURGEON, R.Z. **Sample preparation for trace element analysis**. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- 6) SEBOR, G. et al. The determination of metals in petroleum samples by atomic absorption spectrometry: Part I. Determination of vanadium. **Analytica Chimica Acta**, v. 78, n. 1, p. 99-106, 1975.
- 7) LANG, I. et al. The determination of metals in petroleum samples by atomic absorption spectrometry : Part II. Determination of nickel. **Analytica Chimica Acta**, v. 84, n. 2, p. 299-305, 1976.
- 8) LÓPEZ, L.; LO MÓNACO, S. Geochemical implications of trace elements and sulfur in the saturate, aromatic and resin fractions of crude oil from the Mara and Mara Oeste fields, Venezuela. **Fuel**, v. 83, n. 3, p. 365-374, 2004.
- 9) CARQUEIJA AMORIM, F. A. et al. Atomic absorption spectrometry: The way for multielement determinations. **Quimica Nova**, v. 31, n. 7, p. 1784-1790, 2008.
- 10) BUTCHER, D. J.; SNEDDON, J. **A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry**. New York: John Wiley & Sons, 1998.
- 11) WELZ, B. **Atomic Absorption Spectrometry**. Weinheim: VCH, 1985.
- 12) SKOOG, D. A. et al. **Fundamentos de Química Analítica**. São Paulo: Cengage Learning, 2006.

- 13) DE OLIVEIRA, E. Sample preparation for atomic spectroscopy: Evolution and future trends. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, n. 2, p. 174-182, 2003.
- 14) KRUG, F. J. **Métodos de Preparo de Amostras**. Piracicaba: 2010.
- 15) SANCHEZ, R. et al. Determination of trace elements in petroleum products by inductively coupled plasma techniques: A critical review. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 88, p. 104-126, 2013.
- 16) PEREIRA, J. S. F. et al. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. **Microchemical Journal**, v. 96, n. 1, p. 4-11, 2010.
- 17) DUYCK, C. et al. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 57, n. 12, p. 1979-1990, 2002.
- 18) GOTTIKH, R. P.; PISOTSKY, B. I.; ZHURAVLEV, D. Z. Geochemical Properties of Oils in Different Regions and Potential Source Metals Contained in Oil. **Doklady Earth Sciences**, v. 422, n. 1, p. 1084-1088, 2008.
- 19) CAPELO, J. L.; MADURO, C.; VILHENA, C. Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid-liquid extraction for elemental analysis (total content) by electrothermal atomic absorption spectrometry. An overview. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 12, n. 3, p. 225-232, 2005.
- 20) DE SOUZA, R. M. et al. Determination of Fe, Ni and V in asphaltene by ICPOES after extraction into aqueous solutions using sonication or vortex agitation. **Microchemical Journal**, v. 87, n. 2, p. 99-103, 2007.
- 21) NASCENTES, C. C. et al. Use of ultrasonic baths for analytical applications: A new approach for optimisation conditions. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 12, n. 1, p. 57-63, 2001.
- 22) DE SOUZA, R. M. et al. Determination of trace elements in crude oil by ICP-OES using ultrasound-assisted acid extraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, n. 11, p. 1345-1349, 2006.

- 23) DUYCK, C. et al. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 939-951, 2007.
- 24) BRANDAO, G. P. et al. Direct determination of nickel in petroleum by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 386, n. 7-8, p. 2249-2253, 2006.
- 25) DAMIN, I. C. F. et al. Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, n. 12, p. 1332-1336, 2005.
- 26) REYES, M. N. M.; CAMPOS, R. C. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb in diesel and gasoline samples stabilized as microemulsion using conventional and permanent modifiers. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 60, n. 5, p. 615-624, 2005.
- 27) GONZÁLEZ, M. C.; RODRIGUEZ, A. R.; GONZÁLEZ, V. Determination of vanadium, nickel, iron, copper, and lead in petroleum fractions by atomic absorption spectrophotometry with a graphite furnace. **Microchemical Journal**, v. 35, n. 1, p. 94-106, 1987.
- 28) BRUHN, C. F.; CABALÍN, V. G. Direct determination of nickel in gas oil by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization. **Analytica Chimica Acta**, v. 147, n. 0, p. 193-203, 1983.
- 29) BRANDÃO, G. P. et al. Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 9, p. 962-969, 2007.
- 30) MANNING, D. C.; SLAVIN, W. Factors influencing the atomization of vanadium in graphite-furnace AAS. **Spectrochimica Acta Part B-Atomic Spectroscopy**, v. 40, n. 3, p. 461-473, 1985.
- 31) KOWALEWSKA, Z. Effect of chemical modification on behavior of various organic vanadium forms during analysis by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 62, n. 3, p. 273-282, 2007.

- 32) AMORIM, F. A. C. et al. Methods for vanadium determination in fuel oil by GF AAS with microemulsification and acid digestion sampling. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, n. 8, p. 1566-1570, 2007.
- 33) STURGEON, R. E.; CHAKRABARTI, C. L.; LANGFORD, C. H. Studies on mechanism of atom formation in graphite furnace atomic-absorption spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 48, n. 12, p. 1792-1807, 1976.
- 34) STYRIS, D. L.; KAYE, J. H. Mechanisms of vaporization of vanadium pentoxide from vitreous carbon and tantalum furnaces by combined atomic - absorption mass-spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 54, n. 6, p. 864-869, 1982.
- 35) MATOUSEK, J. P.; POWELL, H. K. J. Mechanism for atomization of vanadium in the pyrolytic graphite-coated furnace. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 43, n. 2, p. 167-172, 1988.
- 36) SANTELLI, R. E. et al. Non-volatile vanadium determination in petroleum condensate, diesel and gasoline prepared as detergent emulsions using GF AAS. **Fuel**, v. 87, n. 8-9, p. 1617-1622, 2008.
- 37) BEIGUELMAN, B. **Curso prático de bioestatística**. Ribeirão Preto: FUNPEC, 2006.
- 38) Annual Book of ASTM Standards, ASTM D7455-14, Standard Practice for Sample Preparation of Petroleum and Lubricant Products for Elemental Analysis, 2014. Disponível em: <<http://www.astm.org/Standards/D7455.htm>>. Acesso em: 02 de novembro de 2014.
- 39) NASCENTES, C. C.; KORN, M.; ARRUDA, M. A. Z. A fast ultrasound-assisted extraction of Ca, Mg, Mn and Zn from vegetables. **Microchemical Journal**, v. 69, n. 1, p. 37-43, 2001.