

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS PARA
DETERMINAÇÃO DE NIQUEL E VANÁDIO EM PETRÓLEO POR
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE
GRAFITE**

Mestranda: Isabel Cristina Ferreira Damin
Orientadora: Profª. Dra. Márcia Messias da Silva
Co-orientadora: Profª. Dra. Maria Goreti R. Vale

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química
Porto Alegre - RS
2005

*Ao meu amado filho Matheus
e ao meu esposo Abraão
pela paciência e amor
desta amada família,*

*Aos meus queridos pais Ely e Isabel,
e queridas irmãs Fabricia e Gisella,
pelo incentivo, amor e carinho*

A Deus pela força espiritual e pela vida, a quem serei eternamente grata...

Dedico

Sinceros agradecimentos

A Dra. Márcia Messias da Silva, pela confiança, incentivo, amizade e valiosa orientação.

A Dra. Maria Goreti R. Vale, pela orientação deste trabalho, incentivo e amizade.

Ao Dr. Bernhard Welz, pelas valiosas contribuições no desenvolvimento deste trabalho e pelo fornecimento dos resultados realizados no laboratório no Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC).

Ao Fábio, pelos trabalhos apresentados em conjunto e pela troca de resultados.

À Aline, pela contribuição no início deste trabalho e pela adorável amizade.

À Andréia e Liziane, pela dedicação e ajuda (braçal) neste trabalho. E pela agradável convivência no laboratório.

Em especial aos meus amigos de laboratório, Morgana, Liane, Daniela, Nédio e Alex por tudo que vivemos principalmente as alegrias.

A Cris pelo coleguismo durante o mestrado, amizade e graças a ti guria dei boas risadas.

Ao projeto de pesquisa: CTPetro, Processo 479333/01-7, pelo suporte financeiro

A CAPES, pela bolsa concedida.

À Central Analítica do Instituto de Química da UFRGS, em especial as Dras Márcia Messias da Silva e Maria Goreti do Vale, pelo apoio e desenvolvimento do método no forno de grafite.

Aos professores da Pós graduação do Instituto de Química da UFRGS.

Ao Programa de Pós Graduação do Instituto de Química da UFRGS, pela oportunidade.

A todos que de alguma forma contribuíram com este trabalho.

Muito obrigada

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS.....	i
ÍNDICE DE TABELAS.....	ii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT.....	vii
1- INTRODUÇÃO.....	01
1.1- O que é petróleo.....	01
1.2- Histórico do petróleo.....	01
1.3- Refino do petróleo.....	02
1.4- Metais em petróleo.....	04
1.5- Técnicas mais usadas para determinação de metais em petróleo.....	05
1.6- Métodos de preparação de amostras de petróleo e derivados.....	09
1.6.1- Digestão.....	09
1.6.2- Diluição com solvente.....	10
1.6.3- Emulsão e Micro-emulsão.....	11
2- OBJETIVOS.....	21
3- PARTE EXPERIMENTAL.....	22
3.1- Equipamentos.....	22
3.1.1- Espectrômetro de absorção atômica.....	22
3.1.2- Outros equipamentos.....	22
3.2- Reagentes e soluções.....	23
3.3- Amostras e materiais de referência certificados.....	23

3.4-	Limpeza do material de preparo e armazenagem de soluções e emulsões.....	24
3.5-	Metodologia.....	24
3.5.1-	Diluição com solvente orgânico.....	24
3.5.1.1-	Preparo das soluções padrão	24
3.5.1.2-	Preparo das amostras.....	24
3.5.2-	Emulsões.....	25
3.5.2.1-	Emulsões com padrão em óleo.....	25
3.5.2.2-	Emulsões com padrão aquoso.....	25
3.5.2.3-	Procedimento padrão para o preparo das emulsões com padrão em óleo e aquoso.....	25
3.5.2.4-	Preparo das emulsões das amostras.....	26
3.5.2.5-	Faixa de concentrações utilizadas para análise das emulsões.....	27
3.5.3-	Programa de temperatura.....	27
3.5.4 –	Procedimento para medida da absorbância.....	28
4-	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	30
4.1-	Estudo da estabilidade das soluções e emulsões	30
4.2-	Otimização dos parâmetros instrumentais.....	34
4.2.1-	Níquel.....	34
4.2.2–	Vanádio.....	40
4.3-	Figuras de mérito.....	43
4.4-	Determinação de níquel e vanádio em óleo cru.....	49
5-	CONCLUSÕES.....	53
6-	BIBLIOGRAFIA.....	54

7-	PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO.....	58
7.1-	Trabalhos resumidos em eventos.....	58
7.2-	Artigos completos publicados em periódicos.....	61

INDICE DE FIGURAS

Figura 1 -	Representação esquemática da destilação do petróleo.....	03
Figura 2 -	Representação esquemática de uma torre de destilação a vácuo.....	04
Figura 3 -	Aparato proposto para decomposição de amostras de óleo cru e resíduo de combustível	09
Figura 4 -	Formação das emulsões.....	12
Figura 5 -	Emulsão (água em óleo). Gotículas de água em óleo estabilizadas por surfactantes.....	13
Figura 6 -	Esquema do preparo das emulsões.....	26
Figura 7 -	Curva de estabilidade de 2,6 ng de níquel em xileno por GF AAS.....	31
Figura 8-	Curvas de estabilidade de níquel em emulsão e diluído em solvente isobutil metilcetona por GF AAS.....	33
Figura 9-	Curvas de pirólise para níquel (2,6 ng) e amostra (OB3) por GF AAS.....	36
Figura 10-	Perfis de absorvância para níquel.....	37
Figura 11-	Curvas de pirólise para níquel em amostra de óleo cru e padrão por HR-CS AAS.....	38
Figura 12-	Curvas de pirólise para níquel por GF AAS. Amostra: OB3 em emulsão.....	39
Figura 13-	Curvas com diferentes concentrações de paládio para níquel por GF AAS. Amostra: OB3 em emulsão.....	40
Figura 14-	Curvas de pirólise para vanádio por GF AAS. Amostra: OB3 em emulsão.....	41
Figura 15-	Curvas com diferentes concentrações de paládio para vanádio por GF AAS. Amostra: OB3 em emulsão.....	42
Figura 16-	Perfis de absorvância para vanádio.....	43

INDÍCE DE TABELAS

Tabela I -	Aplicação das diferentes técnicas e metodologias para determinação de elementos traço em petróleo e derivados.....	16
Tabela II -	Parâmetros instrumentais para determinação de níquel e vanádio.....	22
Tabela III -	Programa de temperatura para a determinação de níquel e vanádio em amostras de óleo cru, utilizando-se o GF AAS.....	27
Tabela IV -	Volumes de introdução no forno de grafite para padrões e amostras para as diferentes metodologias.....	29
Tabela V -	Equações de calibração: emulsões com padrão oleoso e emulsões com padrão aquoso.....	44
Tabela VI-	Equações de calibração: padrão aquoso e emulsões com padrão aquoso.....	44
Tabela VII-	Limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), massa característica (m_o) e precisão (%) para a determinação de níquel e vanádio em emulsões.....	48
Tabela VIII-	Determinação de níquel em amostras de óleo cru e no material de referência SRM 1634c ($\mu\text{g g}^{-1}$) usando as técnicas de emulsão em óleo e aquoso.....	50
Tabela IX-	Determinação de vanádio em amostras de óleo cru e nos materiais de referência SRM 1634c e RM 8505 ($\mu\text{g g}^{-1}$) usando a técnicas de emulsão com padrão aquoso.....	50
Tabela X-	Determinação de níquel em amostras de óleo cru e no material de referência SRM 1634c ($\mu\text{g g}^{-1}$) usando as técnicas de emulsão por HR-CS AAS	51
Tabela XI	Determinação de vanádio em amostras de óleo cru e nos materiais de referência SRM 1634c e RM 8505 ($\mu\text{g g}^{-1}$) usando a técnicas de emulsão por HR-CS AAS	51
Tabela XII	Concentrações ($\mu\text{g g}^{-1}$) de níquel e vanádio determinadas por GF AAS e HR-CS AAS nas amostras de óleo cru e nos matérias de referência utilizando 20 μg de paládio como modificador e calibração com padrões inorgânicos em emulsão.....	52

LISTA DE ABREVIATURAS

CRM	Material de referência certificado (do inglês: certified reference material).
NIST SRM 1634c	Material de referência certificado: Elementos Traço em Resíduo de óleo combustível. (do inglês: National Institute of Standards and Technology Standard Reference Material 1634c Trace Elements in Fuel Oil).
NIST RM 8505	Material de referência certificado: Vanádio em petróleo. (do inglês: National Institute of Standards and Technology Standard Reference Material 8505 Vanadium in Crude Oil).
F AAS	Espectrometria de absorção atômica com chama (do inglês: Flame atomic absorption spectrometry).
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica forno de grafite. (do inglês: Graphite furnace atomic absorption spectrometry).
ICP OES	Espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (do inglês: Inductively coupled plasma optical emission spectrometry)
ICP-MS	Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (do inglês: Inductively coupled plasma mass spectrometry).
ANP	Agência Nacional do Petróleo.
IBMK	Isobutil-metilcetona.
LASA	Ácido alquilbenzeno sulfônico.
RAT	Resíduo atmosférico.
GOL	Gasóleo leve.
GOP	Gasóleo pesado.
GOR	Gasóleo residual.
RV	Resíduo de vácuo.
OB1	Gasóleo pesado.
OB2	Amostra de petróleo.
OB3	Amostra de óleo cru.
OB4	Amostra de óleo cru.
OB5	Amostra de óleo cru proveniente da Bahia (Petrobrás).

OB6	Amostra de óleo cru proveniente da Bahia (Petrobrás).
OB7	Amostra de óleo cru proveniente da Bahia (Petrobrás).
OB8	Amostra de óleo cru proveniente da Bahia (Petrobrás).
OB9	Amostra de óleo cru proveniente da Bahia (Petrobrás).
PTFE	Politetrafluoretileno, Teflon®
AA	Absorção atômica.
BG	Sinal de fundo (do inglês: background)
Tp	Temperatura de pirólise.
Ta	Temperatura de atomização.
HR-CS AAS	Espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com e fonte contínua (do inglês: high-resolution continuum-source AAS)
UFSC	Universidade Federal de Santa Catarina.
LOD	Limite de detecção.
RP-HPLC/GF AAS	Cromatografia líquida de alta eficiência com fase reversa combinada com Absorção atômica com forno de grafite (do inglês: Reverse-phase high-performance liquid chromatography in combination with graphite furnace atomic absorption).
SBHPPN	Nebulizador pneumático de alta pressão de orifício único (do inglês: single-bore high-pressure pneumatic nebulizer).
MIS-1	Sistema de injeção modular (do inglês: modular injection system).
SIA	Análise por injeção seqüencial (do inglês: sequential injection analysis).

RESUMO

Neste trabalho foram investigados diferentes métodos de preparação de amostra para a determinação de níquel e vanádio em óleo cru usando a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). Investigou-se o uso de xileno como diluente, o qual foi inadequado devido à baixa estabilidade de níquel nas soluções e resultando na contaminação do equipamento. As soluções diluídas em isobutilmetilcetona apresentaram melhor estabilidade, mas não houve reprodutibilidade das medidas com os padrões orgânicos de níquel. Melhores resultados foram obtidos com emulsões óleo-em-água, usando Triton X-100 como surfactante. Também foi estudado o uso de padrões aquosos (inorgânicos) para o preparo das emulsões. Após o estabelecimento de curvas de pirólise para padrão e amostra de óleo cru, observou-se diferença no comportamento térmico do níquel na matriz de óleo cru. Foi então realizada uma investigação usando um espectrômetro de absorção atômica com fonte contínua de alta resolução (HR-CS AAS), equipamento com elevada capacidade de correção de fundo, e constatou-se que cerca de 50 % do analito é perdido em temperaturas abaixo de 400 °C, enquanto que o restante é termicamente estável até pelo menos 1200 °C. A fim de resolver o problema de perda de níquel volátil, foi investigado o uso de paládio como modificador químico. Através de curvas de pirólise com e sem paládio, observou-se que a mesma perda também ocorreu para o vanádio. Após a otimização da melhor quantidade de paládio, verificou-se que foi necessária uma quantidade de 20 µg de paládio para estabilização de níquel e vanádio. A determinação de níquel e vanádio total em amostras de óleo cru foi realizada usando-se paládio como modificador químico. A especiação destes elementos foi possível através da determinação das espécies estáveis, provavelmente compostos salinos não porfirínicos de níquel e vanádio, sem a adição de paládio, e a fração de compostos voláteis (provavelmente porfirinas de níquel e vanádio) foi calculada por diferença. Estabeleceram-se as figuras de mérito obtendo-se valores de massa característica de 19 e 33 pg e limite de detecção de 43 e 113 pg para níquel e vanádio, respectivamente. Esses resultados são compatíveis com dados reportados na literatura. A exatidão deste procedimento foi verificada pela análise dos materiais de referência certificados de metais traço em óleo residual (SRM 1634c) para níquel e vanádio e o petróleo (RM 8505) somente para vanádio e também por comparação com os resultados obtidos por HR-CS AAS para várias amostras de óleo cru.

A aplicação do teste estatístico *t-student* aos resultados de níquel e vanádio total obtidos por GF AAS e HR-CS AAS mostrou que os mesmos não são significativamente diferentes a um nível de 95% de confiança.

ABSTRACT

In this work, several sample preparation methods were investigated for the direct determination of nickel in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS). Xylene was found unsuitable as solvent because of the poor long-term stability of the solutions and the resulting contamination of the equipment. Isobutyl methyl ketone (IBMK) solutions exhibited better stability, but the sensitivity of the organic nickel salt used for the standard solutions showed a high day-to-day variability. An oil-in-water emulsion using Triton X-100 as surfactant gave the best results. Also was studied the use standard (salt inorganic) for the emulsions prepare. After the establishment of the pyrolysis curves for the standard and crude oil sample, different thermal behavior were observed for nickel in crude oil matrix. In an investigation using high-resolution continuum-source (HR-CS AAS, equipment with superior background correction capability, it could be observed that up to 50% of the nickel were lost already at temperatures <400 °C, whereas the rest were stable up to 1200 °C. To solve the problem caused by the volatile nickel, it was investigated the use of palladium as chemical modifier. Through of pyrolysis curves with and without palladium, the same lost was observed for vanadium. After optimization of the best palladium amount, it was found to be necessary 20 μg de palladium for total stabilization of nickel and vanadium. The determination of the total nickel and vanadium in crude oil was carried out using of palladium as chemical modifier. Speciation of these elements in crude oil could be accomplished by the determination of stable metals, probably salt-like non-porphyrins compounds, without palladium and the fraction of volatile species (most likely nickel and vanadyl porphyrins) was determined by difference. The characteristic mass of 19 and 33 pg and limit of detection of 43 and 113 pg for nickel and vanadium, respectively, are in agreement with data reported in the literature. The accuracy of the procedure was verified by analyzing the certified reference material (SRM 1634c) for nickel and vanadium and the petroleum (RM 8505) only for vanadium, and also by comparison with the results obtained by HR-CS AAS for several samples of crude oil. The results are satisfactory and a paired t-test, applied to compare the differences between the found nickel and vanadium by GF AAS and HR-CS AAS, revealed no significant difference for a confidence level of 95%.

1 INTRODUÇÃO

1.1 O que é petróleo

O petróleo é uma substância oleosa, menos densa que a água, com cheiro característico e de cor escura. Até hoje são vários os estudos para o conhecimento desta matriz tão complexa. Sabe-se que é de origem orgânica e que possui inúmeras combinações de moléculas de carbono e hidrogênio¹. Admite-se que esta origem esteja ligada à decomposição dos seres que compõem o plâncton – organismos em suspensão nas águas doces ou salgadas tais como protozoários, celenterados e outros – causada pela pouca oxigenação e pela ação de bactérias.

Estes seres decompostos foram, ao longo de milhões de anos, se acumulando no fundo dos mares e dos lagos, transformando-se na substância oleosa que é o petróleo¹. O petróleo não permanece na rocha que foi gerado, mas desloca-se até encontrar um terreno apropriado para se concentrar.

As bacias sedimentares são as denominações dadas a estes terrenos, os quais são formados por camadas ou lençóis porosos de areia, arenitos ou calcários. O petróleo acumula-se nos poros rochosos, formando jazidas. Na parte mais alta das jazidas encontra-se gás natural, e nas partes mais baixa petróleo e água.

1.2 Histórico do petróleo

O que se sabe da história do petróleo é que começou a ser utilizado desde o antigo Egito, onde os egípcios embalsamavam suas múmias e as lacravam com piche dentro de suas poderosas pirâmides. Na Bíblia, na passagem sobre o dilúvio, cita-se até mesmo que Noé usou petróleo para impermeabilizar sua arca. Índios americanos usaram petróleo para pintura, combustível e medicina².

No início do século XVIII houve um avanço considerável na utilização do petróleo na indústria farmacêutica, onde era usado como medicamento. Serviu de tônico cardíaco e remédio para cálculos renais, enquanto seu uso externo combatia dores, câimbras e outras moléstias. Em torno de 1845 o querosene tornou-se o mais valioso derivado do petróleo devido à escassez das baleias, cujo óleo era usado em lâmpadas na iluminação noturna. As lâmpadas de querosene abriram novas perspectivas ao homem do campo permitindo escrever e ler à noite².

Em 27 de agosto de 1859, Edwin L. Drake, nos Estados Unidos, encontrou petróleo após ter feito as primeiras tentativas de perfuração. Passados cinco anos, já se

tinha nada menos do que 543 companhias nos Estados Unidos, no novo e rendoso ramo de atividades¹.

A história do petróleo no Brasil pode ser dividida em quatro fases distintas¹:

- até 1938, as explorações estavam sob o regime da livre iniciativa. A primeira sondagem profunda foi realizada entre 1892 e 1896, no Município de Bofete, Estado de São Paulo, por Eugênio Ferreira Camargo;
- em 1938, nacionalização das riquezas do subsolo, pelo Governo e a criação do Conselho Nacional do Petróleo;
- estabelecimento do monopólio estatal, durante o Governo do Presidente Getúlio Vargas. Em 3 de outubro de 1953, promulgou-se a Lei 2004, criando a PETROBRAS;
- flexibilização do Monopólio, conforme a Lei 9478, de 6 de agosto de 1997.

No século passado, a invenção dos motores à gasolina e a diesel, propiciou novas aplicações a outros derivados. Hoje a economia do petróleo disparou com o avanço da tecnologia e as inúmeras descobertas de poços de petróleo. Há um enorme crescimento de seus derivados e com o advento petroquímico, centenas de novos produtos foram surgindo, como os plásticos, borrachas sintéticas, tintas, corantes, adesivos, solventes, explosivos, produtos farmacêuticos, cosméticos, etc².

Apesar de todas estas aplicações, alardeiam-se novas pesquisas de fontes alternativas como o carvão, energia eólica, etc., mas ainda cabe ao petróleo o papel principal, pois além de produzir combustível e energia, a sua utilidade passou a ser imprescindível nos dias de hoje. Assim, as pesquisas que tratam do petróleo são de grande importância econômica e ambiental. Por ser uma matriz tão complexa requer muitas pesquisas analíticas para sua caracterização e determinação de seus compostos.

1.3 Refino do petróleo

O petróleo em seu estado natural tem densidade que varia amplamente, de pesado e viscoso até leve e diluído. Em termos de cor há variações de um amarelo bem claro a um negro opaco.

Diversos processos são empregados no refino do petróleo e são selecionados de acordo com os produtos que serão manufaturados e o mercado que a refinaria visa.

O refino começa com o fracionamento do petróleo em diferentes constituintes, efetuado na maioria das vezes por destilação.

Esse conjunto de componentes misturados numa única faixa de destilação recebe o nome de fração. As frações mais leves (gás de hidrocarbonetos) são recolhidas na

forma gasosa, no topo da torre de fracionamento. As frações intermediárias (naftas, gasolinas, aguarrás mineral, querosene e óleo diesel) condensam no meio da torre. A fração mais pesada não evapora e é retirada na base da torre (resíduo atmosférico - RAT)¹. A representação esquemática da destilação do petróleo está apresentada na Figura 1.

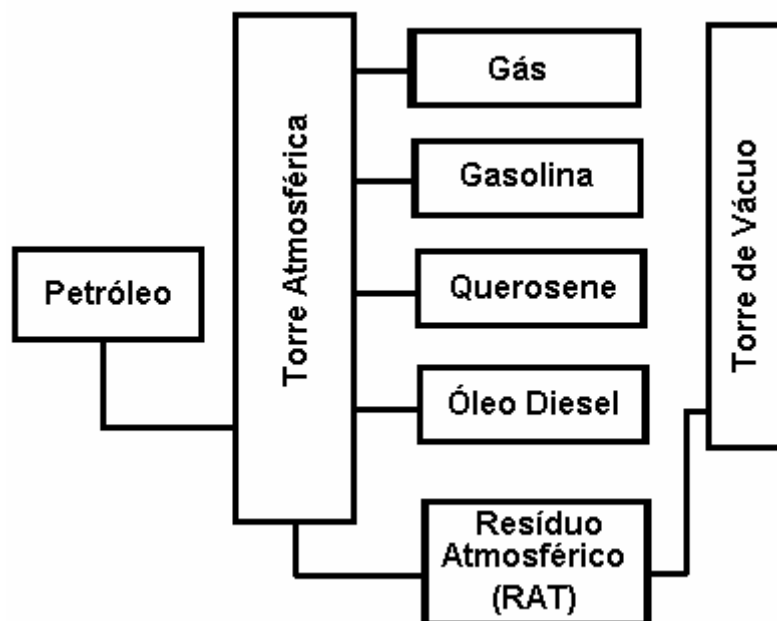


Figura 1 - Representação esquemática da destilação do petróleo
(modificado de Hunt e colaboradores)³

A fração de resíduo atmosférico (RAT) é transformada em produtos mais leves (diferentes pontos de ebulição) e colocam estas frações destiladas nas especificações para consumo. Estas frações formam importantes óleos: Gasóleo leve (GOL), Gasóleo pesado (GOP) e Gasóleo residual (GOR). O resíduo que não pode ser destilado é denominado de Resíduo de vácuo (RV)⁴. O esquema de uma torre de destilação a vácuo para o RAT está apresentado na Figura 2.

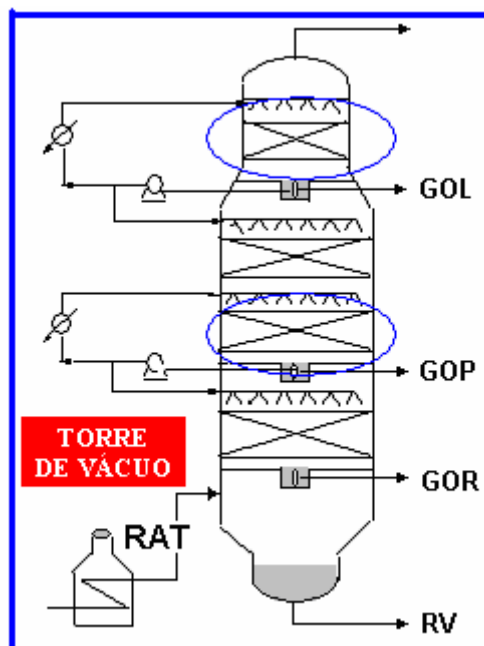


Figura 2 - Representação esquemática de uma torre de destilação a vácuo (fornecida por Oliveira)⁴.

1.4 Metais em petróleo

A ocorrência de metais traço no petróleo ou em suas frações é de grande interesse analítico e conhecer a concentração de metais em petróleo é de extrema importância para o processo de fracionamento, corrosão e poluição do meio ambiente¹.

Os óleos crus contêm elementos metálicos, que estão em formas distintas como Fe, Ni, Na e V os quais estão presentes na faixa de mg kg^{-1} e elementos como As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Pb entre outros, ocorrem na faixa de $\mu\text{g kg}^{-1}$. O estudo de metais como níquel e vanádio é importante para traçar a origem geológica do óleo cru, assim como a migração e maturação⁵. Níquel também é um dos elementos a ser controlado nas emissões de plantas de combustão de óleo devido aos seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos. As diretrizes da comunidade europeia limitam a sua concentração, em 1mg m^{-3} ^{6,7}. Além disso, níquel é um sério envenenador de catalisadores, enquanto que vanádio, embora menos tóxico, causa problemas de corrosão⁵, devido à formação de vanadato de sódio durante a combustão o qual tem um baixo ponto de fusão. O vanadato fundido reage com as superfícies metálicas dos superaquecedores e outros motores e forma óxido do metal.

Esses elementos principais, assim como os demais elementos traço encontram-se em proporções específicas em um dado poço de petróleo e são transportados proporcionalmente através dos processos de refinamento do petróleo, estando presentes nos produtos intermediários e finais, mesmo que em concentrações reduzidas. Assim, o

teor de metais de um petróleo influencia na qualidade de todos os produtos refinados, já que, a presença de elementos metálicos é geralmente indesejável e também influencia no seu preço. Por essa razão e devido à reconhecida toxidez de algum desses elementos traço, suas concentrações devem ser monitoradas regularmente no petróleo e nos produtos refinados. No entanto, no caso de petróleo, a variedade de formas e compostos organometálicos nos quais os elementos traço se apresentam, e a complexidade da matriz, apresenta significativos desafios analíticos. Uma das dificuldades que se tem é que existe apenas uma amostra de petróleo certificada (RM) para vanádio, para os demais elementos traço em petróleo ainda não existe nenhum CRM, para auxiliar nos métodos de validação.

1.5 Técnicas mais usadas para determinação de metais em petróleo

Nas últimas décadas, houve um significativo avanço nas determinações de elementos traço em diferentes matrizes, devido a grande evolução científica e tecnológica, que levou ao aperfeiçoamento dos instrumentos analíticos, porém a determinação destes em petróleo e seus derivados continua sendo um desafio^{5,8}. As técnicas mais usadas para determinação de elementos traço em petróleo têm sido a espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS), espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão ótica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP MS). Isso provavelmente se deve ao fato de que estas técnicas possuem atomizadores os quais, durante a medida, eliminam parte da matriz, tornando-as menos sujeitas a interferências.

Os métodos adotados pela Agência Nacional do Petróleo (ANP)^{9,10}, método A (diluição com solvente) e método B (digestão), para determinação de Ni, V, Fe e Na em amostras de petróleo utilizam as técnicas de ICP OES e F AAS. Obviamente, F AAS só pode ser usada para a determinação de elementos na faixa de mg kg^{-1} , e não para os elementos presentes em mais baixas concentrações. Além disso, vários resultados têm sido publicados mostrando diferentes sensibilidades na determinação de ferro, molibdênio, níquel e vanádio por F AAS, a partir de diferentes compostos orgânicos^{8,11,12}.

A técnica de F AAS apresenta ainda a possibilidade de ocorrer baixa eficiência na nebulização devido à aspiração irregular de amostras de óleo cru que são viscosas, este processo causa a baixa sensibilidade e pobre reprodutibilidade na análise de amostras de óleo cru⁵.

Alguns estudos propostos por Mora e colaboradores⁸, sugerem o uso de um nebulizador que melhora a resposta analítica. Para tal utilizaram um nebulizador pneumático com alta pressão (SBHPPN–Nebulizador pneumático de alta pressão de orifício único) o qual é um nebulizador que tem um sistema adequado para introdução de amostras com alta viscosidade, tais como óleo lubrificante, e permite detectar no F AAS elementos com baixas concentrações sem pré-tratamento que envolvam diluição de amostra, como a digestão ácida, além de reduzir o risco de contaminação.

A técnica de ICP OES vem sendo utilizada para determinar metais e não metais em amostras orgânicas, pois é uma técnica atrativa para determinar compostos sulfurosos e metais traço devido à possível determinação multielementar e baixos limites de detecção^{13,14}. As principais aplicações da ICP OES em amostras orgânicas são: monitoramento de impurezas no refino do óleo, e determinação da concentração de metais em óleos lubrificantes¹⁵.

Segundo Kregel-Rothensee e colaboradores¹⁶ existe uma variedade de elementos que possuem comprimentos de onda na faixa de 190 nm, os quais podem ser analisados no ICP. Muitos elementos de importância ambiental e industrial estão nesta faixa como o Al, Cd, Ni etc. É preciso ter cuidado quando se trabalha com comprimentos de onda abaixo de 200 nm, pois o oxigênio ou vapor d'água podem absorver a radiação nesta região. E é necessário que os espectrômetros sejam evacuados ou purgados. Os sistemas pré-ópticos do ICP MS tem problemas por não serem capazes de atingir um perfeito vácuo, devido aos vapores de óleo que podem formar uma camada de óleo na interface do sistema pré-óptico, impossibilitando a formação do vácuo, pois o carbono se adsorve na superfície pré-óptica do espectrômetro. Este fenômeno ocorre quando se trabalha com amostras orgânicas.

Outra técnica instrumental que vem sendo utilizada para análise de petróleo e derivados é ICP MS que é uma importante técnica para determinação de elementos traço, pois apresenta uma boa reprodutibilidade, baixos limites de detecção, capacidade multielementar e possibilidade de análise isotópica^{17, 18, 19, 20, 21, 22, 23}. As técnicas baseadas em ICP, particularmente ICP MS, tem suficiente sensibilidade para determinação de elementos traço, no entanto, apresentam problemas quanto à tolerância do plasma a soluções orgânicas, maiores em ICP MS do que ICP OES, tornando difícil a análise direta de amostras de óleo diluído, pelo menos para fins de rotina. Kregel-Rothensee e colaboradores utilizaram uma mistura de gás no plasma (argônio e oxigênio) para reduzir os efeitos dos solventes orgânicos os quais podem causar combustão¹⁶. Também se deve ter o cuidado com a precipitação de substâncias

orgânicas nas paredes dos tubos e tochas que podem causar extinção do plasma, este problema pode ser solucionado passando água desionizada continuamente entre as amostras, durante aproximadamente 2 min.²¹

Al-Swaidan²³ utilizaram um sistema de injeção de amostra MIS-1 (Sistema de injeção modular) configurado por SIA (Análise por injeção seqüencial) acoplado ao nebulizador concêntrico do ICP MS para análise de óleo cru. Constataram que este sistema é vantajoso, pois requer uma pequena quantidade de amostra e pode-se trabalhar com a acidificação de emulsões. No entanto tiveram alguns problemas de carbono adsorvido e deterioração das interfaces dos cones, devido ao uso de solventes. Duyck e colaboradores²⁴ utilizaram a nebulização ultrasônica, a qual tem uma maior eficiência de nebulização, juntamente com a dessolvatação, formando um aerossol orgânico por um sistema de aquecimento e resfriamento. Com este nebulizador obtiveram resultados concordantes com os da literatura.

No trabalho de Olsen e colaboradores²⁵ é citado a importância do uso de ICP-MS em análises de metais tóxicos (Hg e As) nos derivados de petróleo. Comparam ICP MS com outras duas técnicas na determinação destes metais (absorção atômica com atomização eletrotérmica e a absorção atômica com geração de vapor frio) em estudos interlaboratoriais realizados com naftas. Concluíram que a técnica de ICP MS foi vantajosa em relação às outras técnicas, pois as amostras de naftas puderam ser analisadas diretamente sem pré-tratamento de amostra e os elementos são analisados simultaneamente.

Outros autores vem utilizando ICP MS na determinação de metais em petróleo²⁵, óleo lubrificante²⁶ e resíduo de petróleo^{12,27}.

A técnica de GF AAS parece ser uma boa alternativa, para determinação de metais em petróleo e derivados uma vez que o problema de diferentes comportamentos termoquímicos para os vários compostos aparentemente não existe^{28,29,30,31}, e a técnica tem sensibilidade suficientemente alta para a determinação de elementos traço na faixa de $\mu\text{g kg}^{-1}$ ^{32,33}. Alguns autores tem desenvolvido trabalhos que consistem na determinação de metais em petróleo^{34,35}, resíduos de petróleo¹² e óleo pesado³⁶ por GF AAS.

O método da análise direta de amostras sólidas, viscosas ou suspensões é mais indicado para o GF AAS do que para outras técnicas, como F AAS ou ICP, pois a forma de introdução é facilitada neste sistema, requerendo um pequeno volume de amostra (< 100 μl) além da possibilidade de automação e de análise direta da amostra sólida³⁷.

Também não existem problemas com a injeção direta de solventes orgânicos, uma vez que esses são vaporizados na etapa de secagem.

Um tema de interesse na análise por GF AAS é o uso de modificadores químicos que permitem um aumento da temperatura de pirólise para que ocorra uma maior vaporização dos componentes da matriz durante a etapa de pirólise. Com isto pode-se minimizar o espalhamento de radiação e a formação de moléculas na etapa de atomização, quando a medida é efetuada³⁸.

O modificador químico mais empregado e de maior importância é a mistura de nitrato de paládio e magnésio³⁹. O modificador pode ser adicionado sobre a amostra quando ela já estiver na plataforma, isto antes do programa de aquecimento. Embora este procedimento tenha vantagens e aplicações específicas, o mesmo pode causar contaminações além de aumentar o tempo total de análise, o que não é atraente quando se trabalha em rotina. Alternativamente a fim de evitar estes problemas, o modificador pode estar presente no tubo na forma de um depósito - modificador permanente - eliminando a necessidade de mistura com a amostra, além de estabilizar um certo número de elementos e evitando riscos de contaminação³⁵.

Na determinação de Sb e Sn em óleo lubrificante em micro-emulsão por GF AAS, Aucélio e Curtius⁴⁰ fizeram um estudo da utilização de modificadores químicos convencional e permanente. Como modificador permanente utilizaram 500 µg de Ru depositados no tubo de grafite e a solução do modificador convencional era composta de 0,3% m/v Pd(NO₃)₂ + 0,2% m/v Mg(NO₃)₂ e o volume introduzido no tubo de grafite foi de 5 µL. Constataram a eficiência do modificador através de curvas de pirólise e concluíram que obtiveram resultados ótimos e similares com ambos modificadores.

Meervali e Kumar⁴¹ observaram que ao usarem tubo tratado com W-Ir melhorou a sensibilidade para Ni e V que estão em baixas concentrações nas amostras de nafta. No entanto o tempo de vida do tubo era menor do que 400 queimas, devido às altas temperaturas de atomização de Ni (2200 °C) e V (2400 °C). Cabe salientar que segundo os autores o tempo de vida do tubo depende não somente do analito, mas também do tipo de matriz, atomizador e temperatura de limpeza.

Outros autores vem utilizando outros modificadores como Cassella e colaboradores³⁴ que utilizaram Ir e Ir-Pd na determinação de As em petróleo por GF AAS e Kowalewska e colaboradores⁴³ utilizaram I₂, Pd-Mg, MTOCL (metiltrioctilamônio) separadamente e misturas deles na determinação de Pba em óleo cru por ICP MS.

1.6 Métodos de preparação de amostras de petróleo e derivados

A presente revisão tem como objetivo avaliar os métodos de preparação de amostras de petróleo e derivados para determinação de metais.

1.6.1 Digestão

A digestão de amostras de petróleo e derivados, devido alguns problemas associados às propriedades físicas, tempo gasto, quantidades excessivas de ácidos e aos efeitos na precisão dos resultados analíticos, tem sido menos utilizada. O processo de digestão, além de lento, requer também um espaço maior para a execução do trabalho.

No entanto, um dos métodos adotados pela Agência Nacional do Petróleo (ANP)⁹ para determinação de Ni, V, Fe e Na em amostras de petróleo e resíduos combustíveis (método B) por F AAS, consiste em pesar de 1,000 – 20,00 g de amostra e decompor adicionando 0,50 mL de H₂SO₄ concentrado para cada grama de amostra, por aquecimento até a secagem. O aparato para decomposição da amostra (opcional) está descrito na Figura 3. O carbono residual é queimado a 525 ± 25 °C em uma mufla e após o resíduo é dissolvido em HNO₃ diluído.

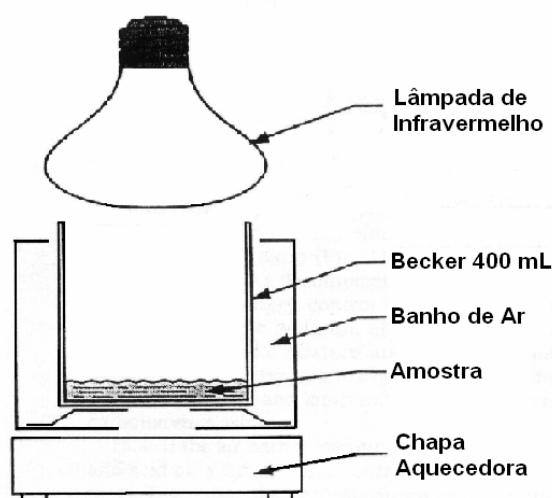


Figura 3 - Aparato proposto para decomposição de amostras de óleo cru e resíduo de combustível adaptado da Norma Annual Book of ASTM Standards, D5863⁹.

Platteau & Carrillo¹¹ também descreveram um procedimento para a secagem da amostra e a utilização de um grande volume de ácidos para a digestão (normalmente

nítrico). O tempo e o cuidado que deve ter para evitar contaminação na preparação das amostras são fatores limitantes em relação as outras técnicas.

Outra maneira de reduzir o risco de contaminação é a digestão com a utilização do forno de microondas. Mora e colaboradores⁸ utilizaram uma massa de 0,5 g de amostras de óleo lubrificante e após a introduziram no frasco de PTFE, adicionando 10 mL de ácido nítrico (70%) para digestão das amostras. Para este método, o tempo gasto no preparo é em torno de 50 min e deve-se ter cuidado, pois se trabalha com altas pressões. Outros autores^{25,27} também utilizaram HNO₃ e H₂O₂ na digestão de amostras de petróleo e resíduo de petróleo.

Botto¹⁸ pesou de 0,1-0,2 g de óleo combustível e adicionou 10,0 mL de HNO₃ concentrado e levou ao forno de microondas conforme o programa estabelecido pelos autores. Aucélio e Curtius⁴² fizeram uma comparação de diferentes métodos e um dos realizados foi o de digestão com microondas. Pesavam 0,1 g de óleo lubrificante em bombas de Teflon® e adicionaram 5,00 mL de HNO₃ concentrado. As bombas foram seladas e sujeitas ao programa de digestão, após o digerido foi transferido para frascos de 25,0 mL e diluído com água desionizada. Os resultados obtidos com a digestão por microondas foram concordantes com os valores de referência de materiais certificados e com o método de emulsão. No entanto os resultados obtidos com a diluição com solvente foram diferentes dos demais, pois esse método apresentou uma baixa reprodutibilidade.

1.6.2 Diluição com solvente

Novas metodologias têm sido estudadas como a diluição direta de amostras de petróleo e derivados com solventes orgânicos. Este método reduz bastante o tempo de análise¹³. Alguns solventes orgânicos têm sido mais investigados como xileno, metanol, IBMK, propanol, o-xileno, tetralin e misturas destes solventes, para diluição de amostras de petróleo e derivados.

A Agência Nacional do Petróleo (ANP)¹⁰ também recomenda um método para determinação de Ni, V, Fe e Na em amostras de petróleo por diluição com solvente (método A). Segue-se o procedimento: pesam-se aproximadamente 10,0 g de amostra e dissolve-se com uma mistura de solventes orgânicos (xileno, o-xileno, Tetralin e mistura de aromáticos parafínicos), para que a solução contenha 10% (m/m) de amostra.

Um dos solventes mais estudado é o xileno, pois reduz a viscosidade de amostras de petróleo e derivados incluindo os que têm alto ponto de ebulição como os resíduos de destilação, os quais contêm estruturas policíclicas resinosas e asfaltenos⁴³.

Escobar e colaboradores^{26,44} utilizaram xileno na diluição de óleo lubrificante. Outros autores também utilizaram xileno para diluir amostras de petróleo²⁸ e resíduo de petróleo^{12,27}.

Outros solventes foram investigados por Aucélio e Curtius⁴², os quais obtiveram bons resultados da diluição de 0,05 g de óleo lubrificante com uma mistura de solventes (5 xileno + 10 IBMK + 85 propanol-1) juntamente com 0,500 mL de HNO₃ concentrado em um balão de 10,0 mL. Esta solução foi colocada no banho de ultra-som por 5 min.

Mora e colaboradores⁸ diluíram óleo lubrificante com uma mistura 10/100 (m/m) de IBMK e metanol. Os autores reportaram decréscimo da capacidade térmica do plasma e deposição de partículas de carbono na tocha, quando utilizaram solventes orgânicos. Thomaidis e Piperaki⁴⁵ também utilizaram IBMK na diluição de óleo.

Nakamoto e colaboradores³⁶ diluíram amostras de óleo pesado adicionando uma mistura de tetrahidrofurano (THF) com óleo leve. Os resultados obtidos foram concordantes quando comparados ao método de referência, concluíram que o método é simples e rápido para determinação de vanádio em amostras de óleo.

Cassella e colaboradores³⁴ diluíram amostras de petróleo utilizando HNO₃ concentrado, ressaltando que segundo os autores as amostras estavam líquidas, pois havia a presença de substâncias e solventes desconhecidos. Tolueno também foi utilizado na diluição de petróleo e derivados²⁵.

O método de diluição vem sendo muito utilizado devido à simplicidade do preparo das soluções. No entanto, a utilização destes solventes leva a vários problemas como, baixa reprodutibilidade (devido à evaporação do solvente e de outras espécies que podem induzir a falsos resultados), grandes erros na quantificação (que são evidenciados pela comparação de soluções de calibração com sais orgânicos com os valores de referência devido a diferenças de viscosidade das soluções), interferências de asfaltenos pesados e frações de petróleo resinoso. A presença de resíduos coloidal também afeta na determinação de metais em amostras de petróleo que contém estas frações^{13,18,23,46,47}.

1.6.3 Emulsão e Micro-emulsão

Como uma alternativa às soluções de óleo em mistura de solventes orgânicos, tem sido proposto o uso de emulsões de óleo-em-água^{5,11,13,14,17,29,42,48} ou micro-emulsões^{17,19,20,21,22,23,33,40,41,49,50,51,52}.

A emulsão é uma mistura de dois ou mais líquidos que são imiscíveis ou pouco miscíveis entre si, onde um esteja presente em forma de gotas microscópicas ou

ultramicroscópicas. Segundo a IUPAC⁵³ a emulsão é definida como um sistema de fluido coloidal em que gotas líquidas ou cristais líquidos estão dispersos em um líquido. As gotas freqüentemente excedem o limite usual para o tamanho dos colóides. Uma emulsão é denominada pelo símbolo O/W (óleo/água), se fase contínua é uma solução aquosa, e por W/O (água/óleo) se a fase contínua é um líquido orgânico (óleo). Emulsões mais complexas, tais como O/W/O (gotas de óleo dentro de gotas aquosas dispersas em uma fase de óleo continua) também são possíveis.

As emulsões são túrbidas e para formá-las geralmente é necessária agitação mecânica antes de serem analisadas, e usualmente são adicionados surfactantes para estabilizar tais sistemas. Deve se ter uma concentração ótima de surfactante para se ter uma emulsão estável, facilitando a mistura efetiva e total interação das fases entre água em óleo.

As estabilizações das emulsões são caracterizadas pelas propriedades de pequenas gotículas de água (1-10 μm). As gotículas grandes são instáveis e fundem-se rapidamente, sendo que os tamanhos das gotículas podem ser investigados pela microscopia eletrônica. A Figura 4 apresenta esquematicamente a formação das emulsões de óleo em água.

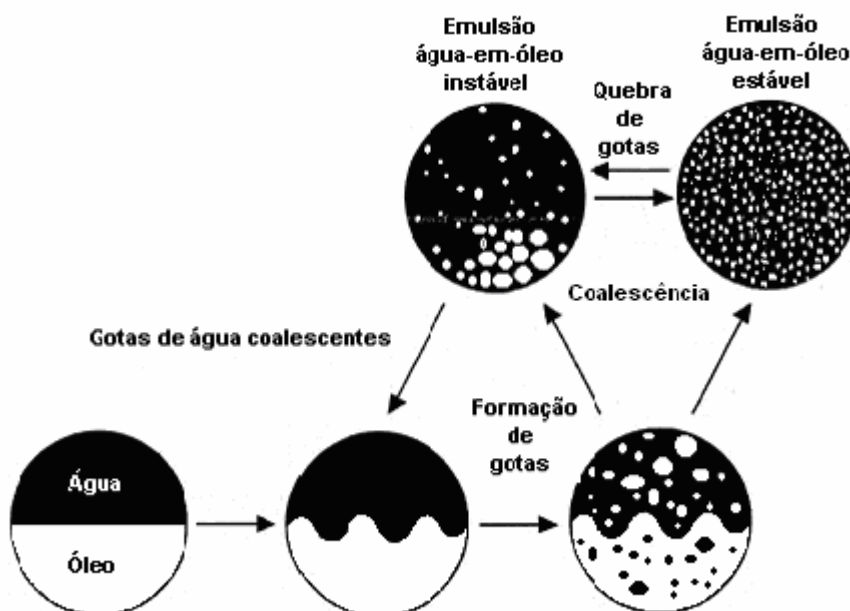


Figura 4 - Formação das emulsões, figura modificada de R. F. Lee⁵⁴.

A Figura 5 mostra que os surfactantes cercam as gotículas de água e que a cabeça-polar está na fase aquosa, enquanto que a cauda hidrofóbica está na fase de óleo.

Para formar a estabilidade das emulsões, o surfactante deve ter uma grande cauda hidrofóbica e uma pequena cabeça polar. Os surfactantes devem influenciar também na viscosidade da emulsão⁵⁴.

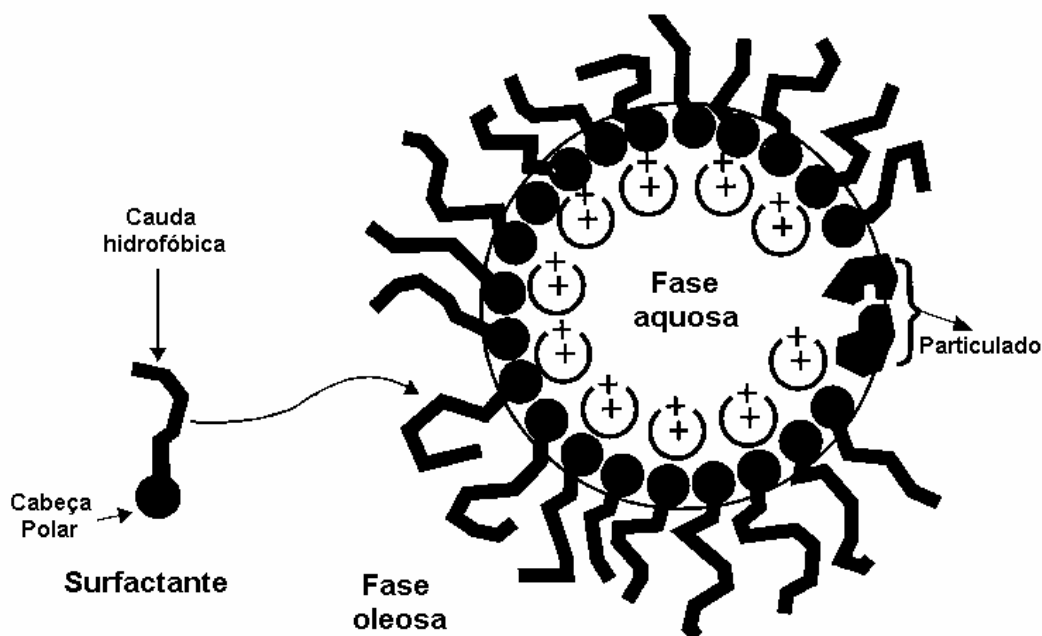


Figura 5 - Emulsão (água em óleo). Gotículas de água em óleo estabilizadas por surfactantes. Figura modificada de R. F. Lee⁵⁴

Micro-emulsões são dispersões isotrópicas termodinamicamente estáveis de óleo e água contendo esferas de dimensões nanométricas, estabilizadas por um filme interfacial de agentes surfactantes ativos⁵⁵. Micro-emulsões são transparentes e estáveis por um período de tempo relativamente longo sem precisar fazer uso da agitação. As micro-emulsões se diferenciam das emulsões devido ao tamanho das gotas e por apresentar uma maior estabilidade.

Cita-se em alguns trabalhos o uso de emulsões, assim como o preparo, reagentes utilizados (surfactantes e solventes) e resultados obtidos.

Burguera e colaboradores⁵ propuseram algumas regras para o preparo das emulsões, primeiramente é necessário conhecer o tipo de emulsão (óleo em água, água em óleo ou múltipla), distribuição do tamanho da gota e estabilização. As emulsões dependem de três tipos de variáveis: formulação físico-química, composição e condições fluidas mecânicas, assim como a maneira que estas variáveis são formuladas ou programadas durante o protocolo de formulação. As quantidades de óleo, surfactante e água são otimizadas seqüencialmente para produzir emulsões estáveis e de baixa viscosidade.

Alguns autores utilizaram Triton X-100 como surfactante no preparo das emulsões com óleo lubrificante⁴², gasolina¹⁴ e nafta^{29,41}. Outros surfactantes são utilizados como o etoxinonil fenol⁵⁶ em análise de óleo lubrificantes e o Intan-100⁵ em petróleo.

Para reduzir a viscosidade Aucélio e Curtius⁴² utilizaram xileno no preparo das emulsões para diluir as amostras de óleo lubrificante. Obtiveram resultados concordantes quando comparados aos valores certificados e ao estudo feito com digestão por microondas.

Kumar e Gangadharam²⁹, usando emulsões preparadas com a mistura de 2,00 mL de nafta e 1,00 mL de 2,5% Triton X-100 sob constante agitação por 20 min, concluíram que este método é simples para determinação de elementos traço em nafta onde metais traço estão presentes em baixas concentrações.

Murillo e Chirinost¹³ prepararam uma emulsão de petróleo utilizando xileno, etoxinonil fenol e água desionizada com agitação contínua em um ultra-som. A preparação das emulsões é extremamente rápida e em relação aos outros métodos são obtidas boa exatidão e precisão. Em estudo realizado para o preparo de emulsão por Murillo e colaboradores¹⁵, os mesmos utilizaram somente etoxinonil fenol e água.

Na seqüência estão apresentados alguns trabalhos que utilizaram micro-emulsões no preparo de amostras de petróleo e derivados.

Aucélio e Curtius⁴⁰ prepararam uma micro-emulsão pesando alíquotas entre 0,04-0,2 g de óleo lubrificante em balões de 10,0 mL. Foi introduzido 0,500 mL de HNO₃ concentrado e a seguir foi colocado em um banho de ultra-som por 5 min. Volumes de 0,500 mL de xileno foram introduzidos e após o volume de Triton foi otimizado de 1 a 10% v/v de acordo com os volumes dos frascos. A seguir agitaram o frasco foi agitada por 2 min e foram levados ao ultra-som por 5 min.

Al-Swaidan¹⁷ propuseram um método que consistia em pesar 0,5 g de petróleo em frasco de 200 mL e após adicionaram a mesma quantidade de Tetralin como co-solvente e uma porção de 0,1 g de Triton X-100 como surfactante, agitar mecanicamente com um misturador “Vortex” com adição gradual de água destilada. Também propuseram um preparo de micro-emulsão de petróleo²³ pesando de 0,50 g de amostra e adicionando 1,50 mL Tetralin juntamente com 0,500 mL de Triton X100. Após adicionaram 5,00 mL de HNO₃ 40% (v/v) e água deionizada.

Outros autores também utilizaram Tetralin e Triton X-100 no preparo das micro-emulsões em amostras de óleo combustível²² e petróleo^{19, 20, 21}.

Burguera e colaboradores³¹ prepararam as micro-emulsões de amostras de óleo lubrificante adicionando na fase aquosa 3,8% NaCl (m/v), Lauril sulfato de sódio 5,0% (m/v) em água e sec-butanol 5,0% (v/v). No entanto no preparo das SRM 1634a (resíduo de óleo combustível) e 1084a (óleo lubrificante) pesaram 3,0 g de cada e após diluíram com 10,0 mL de xileno e introduziram no ultra-som por 5 min. Os SRM foram transferidos para frascos de 50,0 mL e diluídos com xileno.

O uso de emulsões e micro-emulsões é uma alternativa onde a fase oleosa é dispersa na fase aquosa, possibilitando uma similaridade com a matriz⁵⁶, assim é possível a utilização de soluções padrão (estoque) de calibração aquosas, sendo uma grande vantagem em relação as diluições com solventes, que necessitam de padrões orgânicos. Esta aplicação é adequada para matrizes tais como petróleo e derivados e não requer a destruição da matéria orgânica ou o uso de grandes quantidades de solventes^{29, 57}. Ambas têm sido usadas com sucesso para a determinação de elementos traço em óleo combustível e outros produtos refinados.

Entretanto alguns fatores que influenciam na estabilidade de amostras de petróleo como a água, surfactantes, composição química de cada um, as fases dos surfactantes, adsorção dos metais nas paredes dos recipientes, temperatura da solução e homogeneização, ainda merecem atenção especial.

A Tabela 1 sintetiza a revisão bibliográfica apresentada neste trabalho

Os procedimentos de preparo de amostras de petróleo e derivados discutidos nesta revisão os mais compatíveis com o GF AAS que poderiam ser utilizados com sucesso provavelmente são os métodos de emulsões e micro-emulsões devido à fase aquosa ser bem maior do que a fase de óleo, eliminando as possíveis dificuldades encontradas com o uso de solventes orgânicos, devido à volatilidade do solvente e baixa reprodutibilidade das medidas. Com os métodos de óleo em água o preparo é rápido e evita-se as contaminações causadas pelo processo de digestão, o qual requer várias etapas.

Tabela I- Aplicação das diferentes técnicas e métodos para determinação de elementos traço em petróleo e derivados

Técnica	Amostra	Analito	Método	Reagentes	Limite de detecção	Referência
F AAS	Petróleo	Fe e Cu	Digestão Diluição	Digestão: ácido p-xileno-sulfônico, H ₂ SO ₄ , HF Diluição: xileno	-	45
	Óleo lubrificante	Mn, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb	Digestão Diluição	Digestão: HNO ₃ Diluição: IBMK, metanol	-	8
	Petróleo	V	Diluição	Xileno	-	44
	Óleo lubrificante	Al, Mg, Ni, Cr, Cu, Pb, Si, Fe	Emulsão	HNO ₃ /HCl ou HF/HNO ₃ /HCl e etoxinonilfenol	-	53
	Óleo cru	V, Ni, Fe, Mg, Na	Emulsão	Ácido sulfônico alquilbenzêno, álcool etílico, HCl, HNO ₃	-	11
	Óleo lubrificante	Mo	Emulsão	Água régia, HF, HNO ₃ , IBMK, Nemol K39	(µg/mL) Emulsão água régia: 0,14 Emulsão HNO ₃ /HF: 0,08 Solução aquosa: 0,16	48
ICP OES	Combustível e Polipropileno	23 elementos	Digestão Digestão-microondas	HNO ₃	(µg/g) 0,0003-0,038	18
	Petróleo	21 elementos	Diluição	Xileno	(µg/g) Ni: 0,090 V: 0,010	46

Técnica	Amostra	Análito	Método	Reagentes	Limite de detecção	Referência
ICP OES	Óleo residual	Cl, Br, I, S, P	Diluição	Querosene	($\mu\text{g}/\text{kg}$) 0,04-1,6	16
	Óleo cru	Ni e V	Emulsão	Xileno, etoxinonilfenol	Ni e V ($\mu\text{g}/\text{mL}$) Emulsão aquosa: 0,06 e 0,02 Emulsão óleo cru: 0,08 e 0,02 Solução aquosa: 0,03 e 0,01	13
	Óleo lubrificante	Mg, Ca, Ba, Zn	Emulsão	Etoxinonilfenol	-	15
	Gasolina	Pb	Emulsão	Tetralim, triton X-100, iodine, tolueno, aliquat 336	($\mu\text{g}/\text{kg}$) 9 e 11	14
	Óleo cru	V, Ni, Co, Y, Mo, Cd, Ba, La, Al, Ti Fe, Zn, Si, Ag, Sn, Pb	Digestão-microondas Diluição	Digestão: H_2O_2 , HNO_3 Diluição: Tolueno	Ni e V ($\mu\text{g}/\text{L}$) ^{60}Ni : 0,1 e ^{62}Ni : 0,4 V: 0,02	24
ICP MS	Óleo lubrificante	Al, Mg, Fe, Y	Diluição	Xileno	(pg) 70-400	26

Técnica	Amostra	Analito	Método	Reagentes	Limite de detecção	Referência
ICP MS	Óleo residual	20 elementos	Diluição	Xileno	(µg/kg) Ni: 0,12 V: 0,04	27
	Gasolina	20 elementos	Diluição	Hexano	(ng/mL) Ni: 0,04 V: 25	6
	Óleo cru	Pb	Diluição	Xileno	(ng/g) 0,75	43
	Nafta	V, Co, Ni, As, Hg, Pb	Emulsão	Triton-X 100	(µg/L) Ni: 0,7 V: 0,6	29
	Gasolina	Cu, Mn, Ni, Sn	Emulsão	Triton-X 100, HNO ₃	(µg/L) 0,02-0,38	55
	Óleo cru	Pb, Ni, V	Micro-emulsão	Tetralin, triton-X 100, NO ₃	-	23
	Gasolina Óleo cru	Ni e V	Micro-emulsão	Tetralin, triton-X 100	(µg/g) Ni: 0,00005 V: 0,00007	19
	Óleo cru	V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Pb	Micro-emulsão	Tetralin, triton-X 100	-	20
	Petróleo	Ni e V	Micro-emulsão	Tetralin, triton-X 100	(µg/g) Ni: 0,30 V: 2,52	21

Técnica	Amostra	Analito	Método	Reagentes	Limite de detecção	Referência
ICP MS	Petróleo	Pb, Cu, Cd, Zn, Fe, Co	Micro-emulsão	Tetralin, triton-X 100	-	17
	Óleo	Ni e V	Micro-emulsão	Tetralin, triton-X 100	(µg/g) Ni: 1,25 V: 0,94	22
	Óleo lubrificante	Ag	Digestão-microondas Diluição Emulsão	Digestão: HNO ₃ Diluição: HNO ₃ , xileno, IBMK, propanol Emulsão: triton-X 100, HNO ₃ , xileno	(ng/g) Emulsão e digestão: 20 Diluição: 23	42
GF AAS	Petróleo	V	Digestão Diluição	Digestão: HNO ₃ , H ₂ SO ₄ Diluição: xileno	(µg/mL) Digestão: 0,15 Diluição: 0,47	28
	Água e óleo	V	Diluição	IBMK	(µg/L) sem modificador: 0,52 Mg(NO ₃) ₂ : 1,50 Pt: 0,66 Rh: 1,05	44
	Petróleo	As	Diluição	HNO ₃	(µg/L) 3,4	34

Técnica	Amostra	Analito	Método	Reagentes	Limite de detecção	Referência	
GF AAS	Óleo pesado	V	Diluição	Tetrahidrofurano	-	36	
	Gás óleo	Ni	Diluição	Xileno	(µg/L) 1,8	59	
	Óleo combustível Nafta	Ni e V	Emulsão	Triton X-100	(µg/g) Ni: 0,002 V: 0,006	41	
	Óleo cru	Cr	Emulsão	Etoxilato tri- terbutil fenóis: sapogenato T- 100, -180, e -300 Intan 100	(µg/L) 0,52	5	
	Óleo lubrificante	Sb e Sn	Micro-emulsão	HNO ₃ , xileno, triton X-100	(ng/g) Sb: 190 Sn: 85	40	
	Óleo lubrificante	Cr	Micro-emulsão	NaCl, lauril sulfato de sódio, secbutanol	(ng/g) 6,0	31	
	Óleo residual	Ni e V	Diluição	Xileno	(µg/g) Ni: 2,8 V: 2,1	12	
	Petróleo	19 elementos	Diluição	Xileno e dekalin	-	25	
	F AAS ICP MS GF AAS INAA						
	ICP MS INAA						

2 - OBJETIVOS

O presente trabalho teve como principal objetivo o desenvolvimento de metodologias analíticas que possam ser aplicadas rotineiramente na determinação de níquel e vanádio em amostras de óleo cru e derivados por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS).

Objetivos específicos investigados neste trabalho:

- Investigação da estabilidade das amostras e soluções de referência;
- Investigação do uso de padrões de referência orgânicos e inorgânicos para a calibração;
- Investigação da possibilidade do emprego de solventes orgânicos e inorgânicos para a preparação das soluções, emulsões e micro-emulsões, para posterior medidas via GF AAS;
- Otimização e avaliação da exatidão das metodologias desenvolvidas, usando materiais de referência certificados e comparação dos resultados com outras metodologias.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Equipamentos

3.1.1 – Espectrômetro de Absorção Atômica

Para a determinação de níquel e vanádio, utilizou-se um espectrômetro de absorção atômica AAS5EA (Zeiss, Alemanha). Todas as medidas foram realizadas com tubos de grafite piroliticamente e recobertos com aquecimento transversal. Para a introdução de soluções e emulsões, utilizou-se um amostrador automático MPES (Analytik Jena AG, Alemanha).

Para medida dos sinais de absorbância, foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco de níquel (NARVA G. L. E, Berlim, Alemanha) e vanádio (FISHER SCIENTIFIC, Inglaterra) como fonte de radiação, e para medida do sinal de fundo utilizou-se fonte de deutério (NARVA G. L. E, Berlim, Alemanha). O espectrômetro está conectado ao computador IBM PC/AT. Utilizou-se como gás de purga Argônio comercial com 99,9% de pureza (White Martins, São Paulo, Brasil) com vazão de 2,0 L min⁻¹. As medidas dos sinais de absorbância foram baseadas em área de pico. Os parâmetros instrumentais utilizados estão apresentados na Tabela II.

Tabela II - Parâmetros instrumentais para determinação de níquel e vanádio.

PARÂMETRO	Níquel	Vanádio
Comprimento de onda (nm)	232,0	318,4
Corrente de lâmpada (mA)	5,0	4,5
Fenda espectral (nm)	0,2	0,8

3.1.2 – Outros equipamentos

Um banho de Ultra-som da Unique-Thorton modelo USC-2850 (Thorton, São Paulo, Brasil) operado com a frequência de 37 kHz, com controle de temperatura, foi usado para a preparação das emulsões.

Para a pesagem foi utilizada uma balança da Gilbertini modelo Europe 60, com capacidade de 1 à 60 g (Gilbertini, Itália).

Foi utilizada uma micropipeta da LABSYSTEMS, modelo Finnpiquette, com capacidade de 40 à 200 µL, para transferir Triton X-100 no preparo das emulsões.

3.2 – Reagentes e soluções

Todas as soluções e amostras foram preparadas com reagente de grau analítico e com água purificada por um sistema MilliQ-Plus, resistividade específica-18 M Ω cm a 25 °C (Millipore, Bedford, MA) acoplado a um destilador de água de vidro modelo 534 (Fisatom, Brasil). O ácido nítrico concentrado (Merck, Alemanha) foi destilado em destilador de quartzo (Kürner Analystechnik, Rosenheim, Alemanha).

A solução estoque de níquel, sal de Ni de 2-etil-ácido hexanóico em óleo (980-1020 mg kg⁻¹; d= 0,86 kg L⁻¹) foi adquirido da Merck, Alemanha, e a solução estoque de vanádio, V-organometálico em óleo mineral (1000 \pm 5 μ g g⁻¹; d= 0,86 kg L⁻¹) foi adquirido da Charleston, SC, USA, estes padrões são utilizados para análise de óleos. As soluções padrão foram preparadas pela diluição da solução estoque em óleo mineral com 99,9% de pureza (BMOMS, High Purity Standards, Charleston, SC, USA) e a diluição final foi feita da mesma forma que a amostra. Para a diluição com solventes orgânicos utilizou-se o Isobutil metil cetona (IBMK) ou xileno (ambos da Merck, Alemanha). O surfactante usado para a emulsificação foi Triton X-100 (Union Carbide). O etanol (Merck, Alemanha) foi utilizado na análise das emulsões. Em uma parte deste trabalho foi utilizado modificador químico: 10,0 \pm 0,2 g L⁻¹ de paládio (como nitrato) em 15% de HNO₃ (Merck, Alemanha). Também foram utilizadas as soluções estoque de 1000 mg Ni L⁻¹ em 5% HNO₃ (SPEX, USA) e 1000 mg V L⁻¹ em 5% HNO₃ (SPEX, USA). As soluções de trabalho foram preparadas a partir de diluições adequadas em 0,014 M HNO₃ das soluções estoque.

3.3 – Amostras e materiais de referência certificados

Os materiais de referência certificados (CRM), NIST SRM 1634c Elementos traço em resíduo de óleo combustível e NIST RM 8505 Vanádio em petróleo (National Institute for Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA) foram utilizados neste trabalho para avaliação da exatidão do método. Foram usadas amostras de gasóleo pesado (OB1) e resíduo atmosférico (OB2), fornecidas pela PETROBRAS. Também foram analisadas as amostras OB3 e OB4, que são misturas de óleos crus de diferentes origens e OB5, OB6, OB7, OB8 e OB9 são amostras de óleo cru provenientes da Bahia (PETROBRAS), sendo que as três últimas citadas são amostras sólidas. As amostras analisadas foram pesadas de acordo com o teor de níquel (0,1000-2,000 g) e vanádio (0,0500-2,000 g), estabelecidos por testes realizados antes da quantificação.

3.4 – Limpeza do material de preparo e armazenagem de soluções e emulsões

Todas as soluções estoques foram mantidas em frascos de polietileno, previamente lavados e descontaminados. A descontaminação foi realizada através da inserção dos frascos em um banho de $\sim 3 \text{ mol L}^{-1} \text{ HNO}_3$ por pelo menos 24 h. A seguir, os frascos de polietileno foram retirados do banho e lavados no mínimo três vezes, com água destilada e desionizada. Toda a vidraria utilizada no preparo das diluições com solventes e emulsões, também foi descontaminada seguindo-se o mesmo procedimento.

3.5 - Metodologia

3.5.1- Diluição com solvente orgânico

Este estudo sobre a diluição de petróleo com solvente orgânico foi realizado somente para a determinação de níquel.

3.5.1.1- Preparo das soluções padrão

O branco foi preparado usando óleo mineral puro e diluído com o solvente orgânico (IBMK ou xileno).

Os padrões foram preparados a partir da solução estoque de níquel na concentração de $1,00 \text{ mg kg}^{-1}$ em óleo. Foram pipetados volumes apropriados para que as concentrações ficassem entre $43\text{-}172 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ de níquel em óleo, em tubos de vidro borossilicato de 10,0 mL, e diluídos diretamente com o solvente orgânico (IBMK ou xileno).

3.5.1.2- Preparo das amostras

As amostras, entre 0,1000 e 2,000 g do CRM ou amostras de óleo cru, dependendo do teor de níquel, foram pesadas em triplicatas em béqueres pequenos. Após, as amostras foram dissolvidas com o solvente e transferidas para tubos de polietileno borossilicato usando pipetas de Pasteur e após completou-se até 10,0 mL com o solvente.

3.5.2 – Emulsões

3.5.2.1- Emulsões com padrão em óleo

As emulsões com padrões em óleo foram preparadas a partir das soluções estoque de níquel e vanádio de $1,00 \text{ mg kg}^{-1}$ em óleo. Os diferentes volumes da solução estoque do padrão em óleo foram pipetados em balões volumétricos de 10,0 mL de vidro borossilicato e após adicionou-se 1,00 mL de xileno. A continuidade deste procedimento está descrito no sub item 3.5.2.3.

3.5.2.2- Emulsões com padrão aquoso

As emulsões com padrões aquosos foram preparadas a partir das soluções estoque de níquel e vanádio de $1,00 \text{ mg L}^{-1}$, pipetando-se volumes variados, de modo a se ter uma faixa de concentração dentro da linearidade da técnica, conforme especificado adiante.

Os diferentes volumes da solução estoque de padrão aquoso foram pipetados em balões volumétricos de 10,0 mL de vidro borossilicato e foi adicionado 1,00 mL de óleo mineral puro, com a finalidade de se ter um padrão similar a matriz. Após adicionou-se 1,00 mL de xileno. A continuidade deste procedimento está descrito no sub item 3.5.2.3.

3.5.2.3- Procedimento padrão para o preparo das emulsões com padrão em óleo e aquoso

Este procedimento é continuidade dos descritos anteriormente nos subitens 3.5.2.1 e 3.5.2.2. Os balões foram fechados, colocados em um suporte de poliestireno e levados para o banho de ultra-som a temperatura ambiente por 5 min. Após essa etapa, foram adicionados 100 μL de Triton X-100 com uma micropipeta e o volume foi completado com água MilliQ. Os balões foram agitados manualmente durante 2 min e colocados novamente no banho de ultra-som em temperatura ambiente por 5 min. A seguir, foram agitados manualmente durante 2 min, para posterior análise.

O branco das emulsões com padrão em óleo ou com padrão aquoso foi preparado da mesma maneira: 1,00 mL de óleo mineral puro mais a adição de 1,00 mL de xileno. A continuidade do preparo foi feita conforme o procedimento padrão descrito acima.

3.5.2.4- Preparo das emulsões das amostra

Para a preparação das emulsões das amostras, as mesmas foram pesadas, entre 0,1000 e 2,000 g de CRM ou amostras de petróleo, dependendo do teor de níquel e vanádio em cada uma, em triplicatas diretamente dentro dos balões. Após foi adicionado 1,00 mL de xileno e seguiu-se o procedimento padrão, sub item 3.5.2.3.

Para as amostras cujas concentrações foram mais altas do que o permitido pela técnica foi necessário fazer uma diluição da emulsão. Para diluir a amostra em emulsão, a mesma foi agitada, para garantir homogeneidade, e a seguir foi retirado um volume com uma pipeta volumétrica, de acordo com a concentração da amostra, introduzido em um balão e após foi adicionado 1,00 mL de xileno e seguiu-se o procedimento padrão de preparo das emulsões, descrito no sub item 3.5.2.3.

A Figura 6 mostra um esquema geral da preparação das emulsões padrão e das amostras.

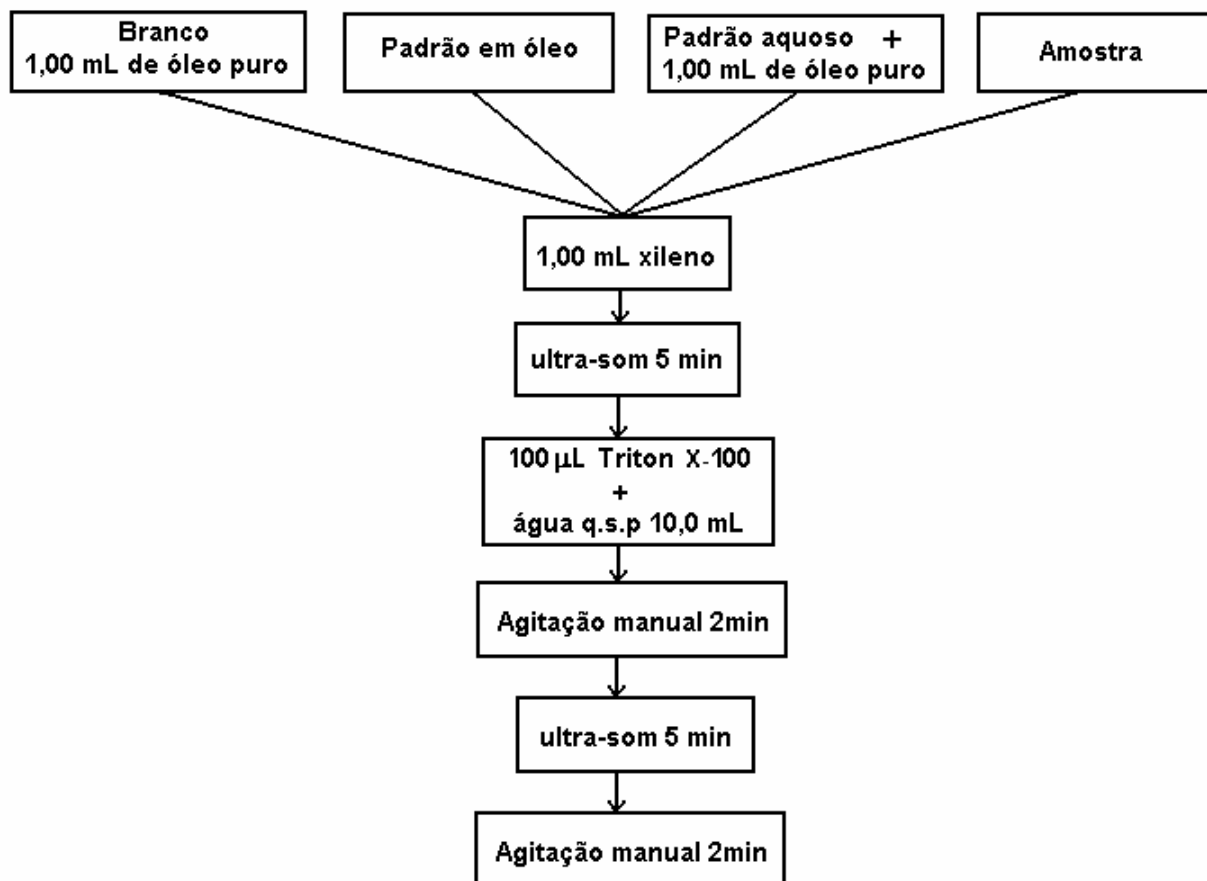


Figura 6- Esquema do preparo das emulsões.

3.5.2.5- Faixa de concentrações utilizadas para análise das emulsões

As concentrações utilizadas nos diferentes procedimentos foram:

-Emulsões com padrão em óleo:

43-172 $\mu\text{g L}^{-1}$ níquel em óleo.

-Emulsões com padrão em óleo utilizando modificador químico:

86-344 $\mu\text{g L}^{-1}$ para níquel e 86-258 $\mu\text{g L}^{-1}$ para vanádio em óleo.

-Emulsões com padrão aquoso utilizando modificador químico:

50-200 $\mu\text{g L}^{-1}$ para níquel e 100-600 $\mu\text{g L}^{-1}$ para vanádio.

3.5.3 – Programa de aquecimento

Os programas de aquecimentos utilizados para a determinação de níquel e vanádio pelos diferentes métodos por GF AAS encontram-se descritos na Tabela III. As temperaturas de pirólise foram determinadas através do procedimento descrito por Welz e Sperling⁵⁸.

Tabela III - Programa de aquecimento para a determinação de níquel e vanádio em amostras de petróleo utilizando GF AAS.

Etapa	Parâmetro	IBMK Ni	Emulsão Ni	Emulsão V
Secagem 1	Temperatura (°C)	90	90	90
	Rampa (°/s)	5	5	5
	Patamar (s)	50	50	50
Secagem 2	Temperatura (°C)	130	270	270
	Rampa (°/s)	3	5	5
	Patamar (s)	50	20	20
Pirólise	Temperatura (°C)	1200	1200	1450
	Rampa (°/s)	100	100	100
	Patamar (s)	20	20	20
Atomização	Temperatura (°C)	2400	2400	2650
	Rampa (°/s)	1500	1500	1500
	Patamar (s)	5	5	5
Limpeza	Temperatura (°C)	2500	2500	2500
	Rampa (°/s)	100	100	100
	Patamar (s)	4	4	4

Gás de Purga: Argônio (2 L min^{-1}) em todas as etapas, exceto na atomização, quando o gás é interrompido.

3.5.4 – Procedimento para medida da absorvância

Na análise da diluição com solventes foi utilizado um volume de 15 μL de padrão ou amostra, os quais foram introduzidos no tubo de grafite com o auxílio do amostrador automático.

Na análise das emulsões foi necessário utilizar 5 μL de etanol, que era introduzido, juntamente com o volume de emulsões padrão em óleo ou aquoso e amostra, a fim de evitar a formação de espuma.

Na análise das emulsões sem modificador químico os volumes utilizados de emulsões padrão em óleo e amostra foram de 15 μL juntamente com 5 μL de etanol. Estes volumes foram adicionados no tubo de grafite com o auxílio do amostrador automático.

Para a análise das emulsões utilizando modificador químico, foi necessário secar o modificador antes da introdução da amostra. Para isso foram adicionados dentro do tubo de grafite 20 μL de uma solução 0,1% em Pd, com o auxílio do amostrador automático, e após eram submetidos ao programa de aquecimento (Tabela III), que era interrompido quando passava para a segunda etapa de secagem, uma vez que essa etapa era suficiente para secar o modificador. Cabe salientar que o paládio não age como modificador permanente, pois não fica depositado no tubo após a análise. Seca-se o paládio para que não ocorram problemas como borbulhamento e espirramento da emulsão durante o programa de aquecimento. Após seco o modificador adicionava-se, com o auxílio do pipetador automático, 10 μL do padrão ou da amostra juntamente com 5 μL etanol e reiniciava-se o programa de aquecimento (Tabela III).

A homogeneização das emulsões foi realizada por agitação manual com o auxílio de uma micropipeta antes das emulsões serem coletadas pelo capilar do amostrador automático.

Os programas de aquecimento utilizados para estes procedimentos estão descritos na Tabela III e os volumes de introdução no forno de grafite para padrões e amostras estão apresentados resumidamente na Tabela IV.

Tabela IV - Volumes de introdução no forno de grafite para padrões e amostras para as diferentes metodologias

Métodos	Volume (μL) da amostra e padrão	Volume (μL) do etanol	Volume (μL) de 0,1% Pd
Diluição com solvente	15	-	-
Emulsão	15	5	-
Emulsão + 0,1% Pd	15	5	20
Emulsão com padrão aquoso + 0,1% Pd	10	5	20

4- RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 – Estudo da estabilidade das soluções e emulsões

Em um procedimento de rotina é importante que as amostras e soluções de calibração permaneçam estáveis por pelo menos algumas horas para que a análise possa ser realizada. Vários autores^{59,60} têm reportado variações na concentração de soluções padrão e amostras, preparadas com solventes orgânicos, devido à evaporação e/ou deposição do metal nas paredes dos frascos de estocagem. Este tipo de perda é particularmente problemático quando se trabalha com concentrações na faixa de $\mu\text{g L}^{-1}$. Por isso é importante se fazer um estudo sobre a estabilidade das soluções e emulsões.

No primeiro momento deste trabalho investigou-se o uso do solvente xileno como diluente para amostras de petróleo e padrões. Este solvente tem sido muito utilizado em vários trabalhos^{12,26,27,28,43} devido a sua eficiência na dissolução de amostras de petróleo. No entanto, observou-se que a solução de níquel em óleo nesse solvente não permaneceu estável por muito tempo, o que pode ser observado na Figura 7. O sinal de absorvância do níquel em solução padrão (sal de níquel de ácido 2-etil hexanóico em óleo) em xileno decresceu regularmente. As perdas de níquel podem ter ocorrido devido à adsorção do íon metálico nas paredes do frasco de estocagem, nas paredes dos recipientes do amostrador (polietileno) e no capilar do amostrador automático (PTFE). Esta adsorção foi comprovada utilizando uma solução de limpeza de ácido nítrico 1,4 M. Fazendo análise desta solução verificou-se a presença do metal, que foi desorvido do capilar. Também foram feitos testes com os frascos e observou-se o sinal do metal. O níquel adsorvido no capilar do amostrador pôde ser desorvido utilizando-se a solução de ácido nítrico, sendo necessária uma limpeza cuidadosa do amostrador com esta solução antes de se realizar novas medidas.

A fim de evitar a evaporação do solvente da solução, utilizaram-se tampinhas de polietileno para cobrir os recipientes do amostrador automático e mesmo assim os resultados não foram alterados. No entanto, a utilização das tampinhas, foi adotada como procedimento padrão em todas as análises realizadas neste trabalho.

Também foram feitos estudos com diferentes recipientes do amostrador automático (polietileno e vidro borossilicato) para verificar a hipótese de adsorção de íons metálicos nos recipientes do amostrador, e comprovou-se que ocorria adsorção de níquel em recipientes de polietileno e com recipientes de vidro esta adsorção foi reduzida. Os recipientes de vidro foram utilizados como procedimento padrão nas

análises de diluição com xileno, mas mesmo utilizando recipientes de vidro os problemas relatados anteriormente não foram solucionados. Portanto, o uso de xileno como solvente não foi mais investigado depois deste experimento.

Alguns autores comprovam a dificuldade de se trabalhar com xileno para determinar metais em petróleo e derivados. Bruhn e Cabalin⁶¹ observaram um decréscimo de 50% do sinal de absorbância em menos de 24 h quando utilizaram uma solução padrão de xileno. No entanto, as soluções padrão com óleo mineral e xileno foram estáveis por mais de 24 h. Nesse trabalho também foi investigado o uso de isobutil-metilcetona (IBMK) e foi observado que este solvente não dissolveu completamente as amostras de gásleo. Quando utilizaram xileno não tiveram esse problema, pois xileno dissolveu 35 g de amostra em 100,0 mL.

Sebor e colaboradores⁴⁶ encontraram sérios erros nos resultados para materiais de referência certificados utilizando xileno como diluente.

Lang e colaboradores⁴⁸ prepararam os padrões de vanádio misturados em xileno e em amostras reais de petróleo e fizeram medidas imediatamente ao preparo e depois de 24 h. Observaram baixa estabilidade das soluções padrão organometálicas no período de 24 h e baixa reprodutibilidade dos resultados.

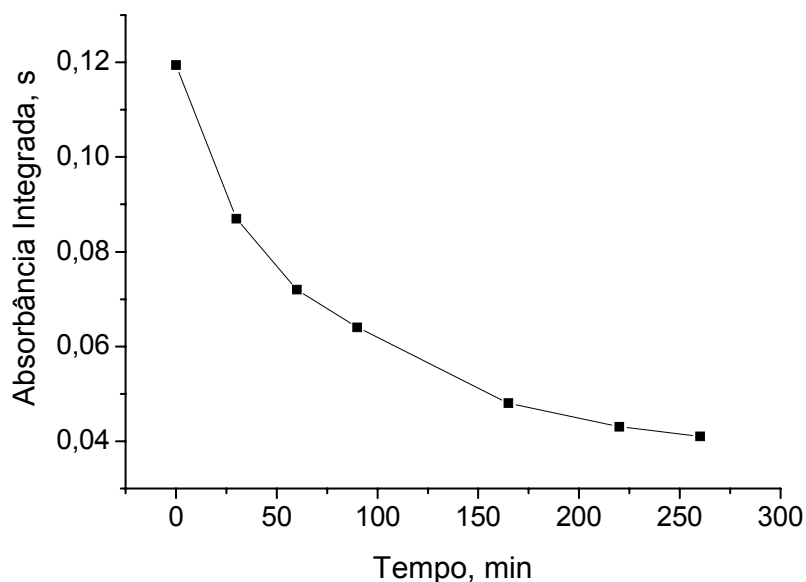


Figura 7 - Curva de estabilidade de 2,6 ng de níquel em óleo diluído em xileno por GF AAS; $T_p=1200\text{ }^\circ\text{C}$; $T_a=2400\text{ }^\circ\text{C}$.

Em seguida, investigou-se a estabilidade de níquel em um solvente de maior polaridade, o isobutil-metilcetona (IBMK). O solvente IBMK dissolveu completamente as amostras de óleo cru investigadas ao contrário dos resultados reportados por Bruhn e

Cabalin⁶¹ para as amostras de gasóleo. Com esse solvente, a absorvância integrada das soluções padrão e amostras de petróleo permaneceu constante por um período de 5 h, como é mostrado na Figura 8. A estabilidade observada foi significativamente melhor, embora inicialmente não tenha sido reprodutível tendo uma baixa sensibilidade durante os primeiros minutos, seguindo-se por um aumento de 25-30% na absorvância integrada, após este aumento o sinal manteve-se praticamente constante. Este aumento na sensibilidade não foi considerado um sério problema para o procedimento de rotina, pois isto ocorreu da mesma forma para soluções de amostras e soluções de calibração, permanecendo constante por no mínimo 3 h, assim não afeta seriamente a exatidão das medidas. Assume-se que isto pode ser efeito da evaporação gradual do solvente dos recipientes do amostrador automático acelerados pelo sistema de exaustão no laboratório. As soluções de calibração foram suficientemente estáveis para o trabalho de um dia, mas a sensibilidade cai 50% depois de 48 h. Assim os padrões foram preparados diariamente.

Fez-se também um estudo da utilização de tubos de polietileno e de vidro borossilicato para serem utilizados no preparo das amostras e os resultados obtidos foram melhores com o uso de tubos de borossilicato. Portanto, os tubos de vidro foram adotados como procedimento padrão para diluição com IBMK, em todos os experimentos realizados neste trabalho. O mesmo estudo foi realizado com os recipientes do amostrador automático e observou-se melhores resultados com os recipientes de vidro, os quais foram utilizados no estudo de diluição com IBMK.

Na seqüência deste trabalho, foi investigado o uso de emulsão e micro-emulsão para determinação de níquel em amostras de petróleo. Esta última tem sido usada em análises de óleo lubrificantes⁵⁶ e gasolina⁵⁷. Neste trabalho foi investigada a preparação de micro-emulsões de amostra de petróleo em balões volumétricos de 10,0 mL usando uma seqüência de adição, primeiramente adicionou-se 1,00 mL de amostra e consecutivamente 1,00 mL de xileno, 250 µL de ácido nítrico concentrado e o volume foi completado com água milliQ. No entanto, formou-se um precipitado preto, possivelmente asfalteno, imediatamente após adição de ácido nítrico. Sendo assim este método de preparação não pode ser aplicado neste trabalho. Assim, investigou-se o uso de emulsões, as quais foram preparadas conforme a metodologia citada no item 3.5.2. Esse procedimento foi desenvolvido baseado no trabalho de Aucélio e colaboradores⁴⁰, para determinação de metais em óleo lubrificante, descrito no item 1.6.4. Salienta-se que não houve adição de ácido nítrico pelos motivos já citados acima e para dissolver as

amostras de óleo cru foi necessária a adição de xileno no início do procedimento, devido à alta viscosidade das amostras.

O melhor comportamento no que diz respeito à estabilidade, foi obtido com as emulsões comparado com a diluição em IBMK, o que pode ser visto na Figura 8. A sensibilidade para ambos, soluções padrão e amostra de petróleo (OB3) não mudaram em 24 h, e a perda de sensibilidade (15%) só foi observada após 48 h. Assim, esta preparação de amostra é apropriada para aplicação em trabalhos de rotina. Condições ótimas para a análise das emulsões somente foram possíveis, com agitação manual com o auxílio de uma micropipeta, a qual era feita no recipiente do amostrador automático que continha amostra ou padrão, antes da introdução da emulsão dentro do tubo de grafite.

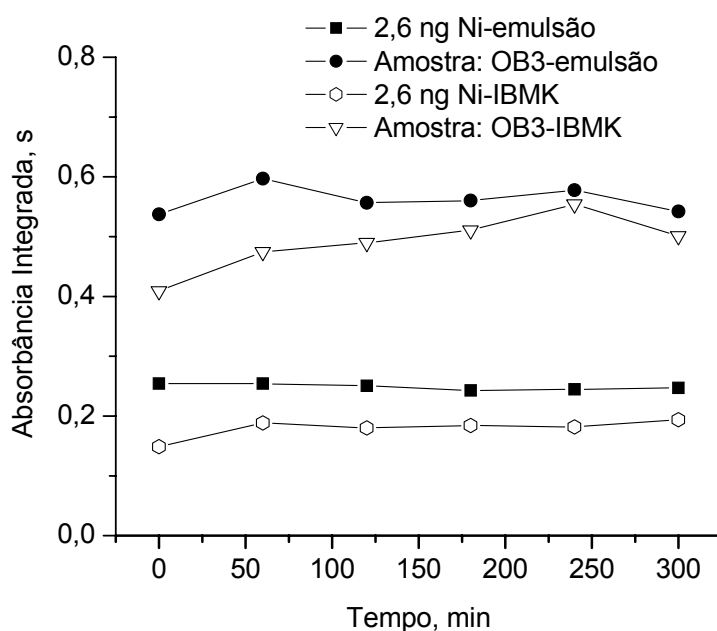


Figura 8 – Curvas de estabilidade de padrões de níquel e amostra em emulsão e diluídos em solvente isobutil metilcetona por GF AAS; $T_a=2400\text{ }^\circ\text{C}$; $T_p=1200\text{ }^\circ\text{C}$.

Na análise das emulsões também foi realizado um estudo com os recipientes do amostrador automático (polietileno e vidro) e observou-se que não houve uma diferença significativa nos resultados, optando-se por trabalhar com recipientes de polietileno para este método, por serem comerciais e de maior facilidade de aquisição.

A estabilidade para vanádio em emulsão com padrão aquoso e amostras de petróleo em emulsão mostrou-se semelhante aos resultados obtidos com níquel em emulsão. A perda de sensibilidade só foi observada após 48 h, confirmando-se a estabilidade deste método de preparação de amostra para a determinação dos metais em

questão para análise de rotina. Os estudos utilizando IBMK não foram feitos para vanádio.

Murillo e Chirinos¹³ relataram que vários fatores podem influenciar na estabilidade das emulsões como: composição do óleo cru, surfactante, água, temperatura e a técnica usada para mistura e homogeneização dos componentes. Os autores obtiveram emulsões estáveis preparando-as da seguinte maneira: pesaram amostras de óleo cru e adicionaram xileno para reduzir a viscosidade, após adicionaram 0,40 g do emulsificante (etoxi nonilfenol). A solução foi homeogeneizada em um banho de ultrassom e completaram com água sob contínua agitação. A emulsão foi analisada para determinação de níquel e vanádio por ICP MS. Platteau e colaboradores¹¹ também obtiveram emulsões estáveis em amostras de óleo cru.

Molinero e Castillo²² estudaram a estabilidade das emulsões por uma semana. Durante este tempo as soluções foram mantidas em temperatura ambiente e mostraram boa reprodutibilidade enquanto que as soluções estocadas no refrigerador (4°C) mostraram um decréscimo do sinal de níquel e vanádio. Esse decréscimo do sinal em soluções emulsões a baixas temperaturas podem ser atribuídas a uma menor miscibilidade das soluções no refrigerador.

Aucélio e Curtius⁴⁰ prepararam as micro-emulsões usando uma seqüência de adição em uma ordem para garantir uma ótima estabilidade, descrita no sub item 1.6.4.

A estabilidade de níquel e vanádio em emulsões em óleo residual e nafta foram estudadas por Meeravali e Kumar⁴¹. Esses autores observaram a estabilidade das emulsões em óleo residual e nafta durante 50 min para vanádio e 20 min para níquel, após este tempo houve um aumento do sinal para ambos os elementos nas emulsões de nafta. Para as amostras de óleo residual ocorreu uma redução do sinal dos analitos após os 50 min. Quando as duas fases (aquosa/oleosa) foram agitadas novamente por 5 min a emulsão obtida foi uniforme por mais 20-30 min. Os autores concluíram neste experimento que após um período de 20-50 min, para níquel e vanádio respectivamente, as emulsões devem ser agitadas.

4.2 – Otimização dos parâmetros instrumentais

4.2.1 – Níquel

Para o estabelecimento dos parâmetros instrumentais como temperatura, tempo, velocidade de aquecimento, vazão do gás de purga e da curva analítica usou-se a amostra de petróleo OB3. Esta amostra foi escolhida, devido aos seguintes critérios:

apresentava viscosidade intermediária em relação às outras amostras e estava em uma faixa de concentração intermediária. Isto pode ser observado quando as amostras foram submetidas a testes iniciais.

Para a escolha das melhores condições, foram levadas em conta a forma do pico de absorção atômica (AA) e a separação do mesmo do sinal de fundo (BG). A vazão de gás utilizado foi o máximo (2 L/min) durante as etapas de pirólise e limpeza. Na etapa de atomização, o fluxo de gás foi interrompido. Para a remoção completa de todos os componentes voláteis de petróleo, utilizaram-se duas etapas de secagem no programa de aquecimento com rampas com aumento gradual de temperatura, pois havia o risco de espirramento da solução na transição da etapa de secagem para a pirólise, resultando numa baixa precisão.

Alguns autores relataram as dificuldades encontradas em secar a amostra na etapa de secagem. Burguera e colaboradores³¹ que relataram a necessidade de colocar no programa de aquecimento duas etapas de secagem, a fim de evitar que a solução espirrasse. Cassella e colaboradores³⁴ observaram que na etapa de secagem havia problemas com a amostra que fervia abruptamente. Este fenômeno causou baixas precisão e exatidão do método.

Foram realizadas curvas de pirólise para os padrões e amostras de petróleo em IBMK e em emulsão, respectivamente, como é mostrado na Figura 9. Temperaturas de pirólise abaixo de 600 °C não puderam ser usadas devido a altas e rigorosas mudanças do sinal de fundo (background-BG), causadas pela vaporização da matriz no momento da atomização, mostradas na Figura 10 (a e d) para emulsão e em solução de IBMK. Suspeitou-se que este fenômeno do sinal de fundo não podia ser corrigido utilizando o corretor de deutério, que é o sistema de correção de fundo do equipamento usado neste trabalho, devido a alguns fatores que limitam suas aplicações. Para aplicar este corretor, a intensidade das radiações das duas fontes (lâmpada de cátodo oco e deutério) devem ser iguais e as duas radiações devem ser perfeitamente alinhadas para que o fundo seja corretamente corrigido. Sinais de fundo altos aumentam o ruído e, em geral, não podem ser corrigidos por este corretor. Observa-se na Figura 9 que entre 600 °C e 1000 °C houve um declínio na absorbância integrada para a amostra de petróleo. Este efeito não foi considerado naquele momento, pois o fenômeno desaparecia a altas temperaturas, e verificou-se que após a temperatura de 1300 °C, o sinal analítico começa a se reduzir indicando que acima dessa temperatura ocorre perda de níquel. Assim fixou-se a temperatura de pirólise em 1300 °C.

O mesmo fenômeno foi observado por Burguera e colaboradores⁵, para cromo. A sensibilidade decresceu entre temperaturas de 1000 °C a 1500 °C e depois o sinal permanecia constante até 1800 °C nas emulsões de amostras de petróleo e o mesmo não foi observado para o padrão cromo. No entanto, fixaram a temperatura de pirólise em 1800 °C.

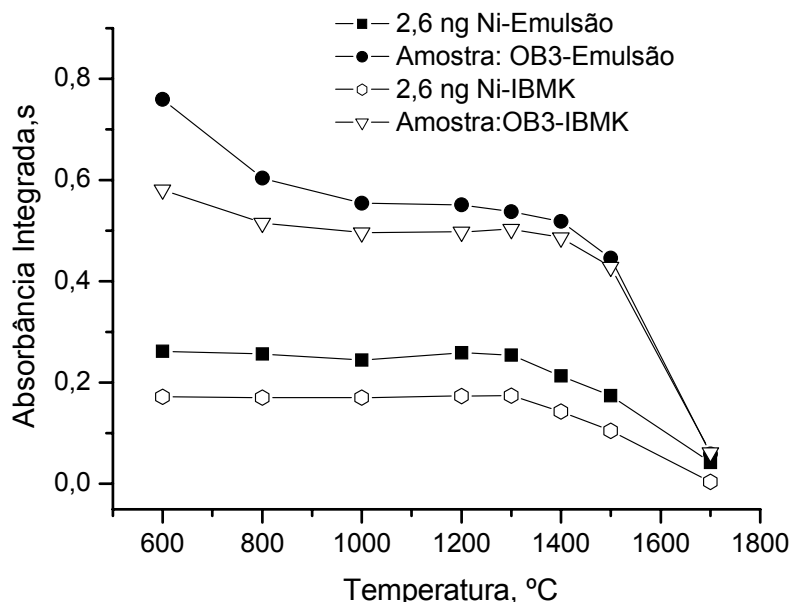


Figura 9 – Curvas de pirólise para níquel (2,6 ng) e amostra OB3 por GF AAS; $T_a = 2400$ °C.

Os testes realizados com temperaturas de atomização revelaram uma temperatura ótima em 2400 °C, a qual é concordante com os dados da literatura para atomização com aquecimento transversal⁶². O mesmo experimento foi realizado para as soluções de calibração feitas em IBMK e os valores de absorbância foram 30% mais baixos do que para as emulsões. A reprodutibilidade das medidas para padrões de níquel em IBMK não foi muito boa. Observou-se também que a diferença entre as absorbâncias para níquel em amostras de petróleo, usando os dois procedimentos de preparação de amostra, foi somente 10% mais baixa para as soluções em IBMK, quando se tinha a temperatura de pirólise em 1300 °C. Estabelecidos os parâmetros instrumentais, foram analisados os perfis de absorbância com padrão e com a amostra OB3, para os dois procedimentos. Analisando os picos, comparando o método de emulsão e de diluição direta com solvente orgânico, percebe-se que a forma dos picos são muito similares na temperatura de pirólise a 1300 °C. No entanto observa-se que havia altos sinais de fundo na temperatura de 500 °C, impossibilitando a medida, pois o

equipamento não forneceu dados de absorvância, apenas a imagem. Os picos estão ilustrados na Figura 10.

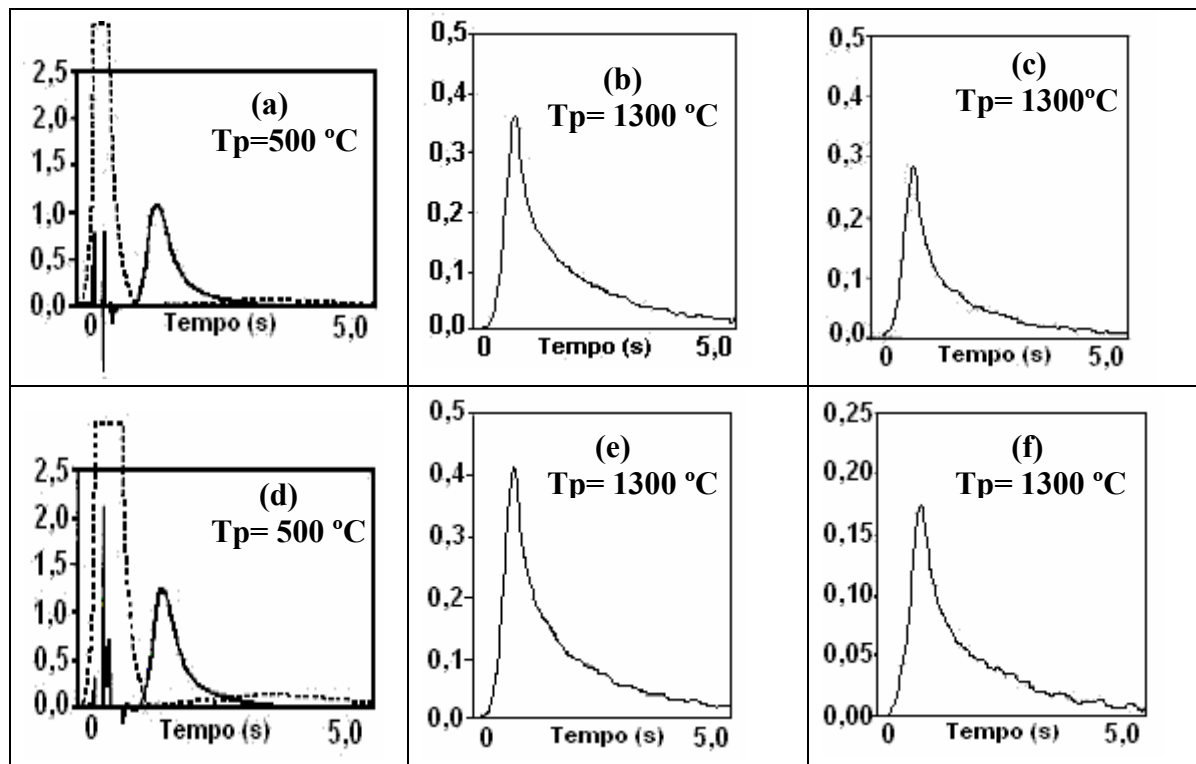


Figura 10 – Perfis de absorvância para níquel; __AA (Absorção atômica); ---BG (Sinal de fundo); $T_a = 2400\text{ }^\circ\text{C}$; IBMK: (a, b) OB3, (c) 2,6 ng níquel; Emulsão: (d, e) OB3; (f) 2,6 ng níquel.

Visando investigar o fenômeno de redução do sinal ocorrido abaixo de $1000\text{ }^\circ\text{C}$, foi realizado um estudo paralelo⁶³ utilizando um espectrômetro de absorção atômica com uma fonte contínua de alta resolução (HR-CS AAS) desenvolvido por Heitmann e colaboradores⁶⁴, uma nova técnica, que ainda não é disponível comercialmente, mas que está disponível no laboratório do Departamento de Química da Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC). Com este equipamento, todo o ambiente espectral da linha analítica, de aproximadamente 0,2 nm, torna-se visível devido ao uso de um detector CCD (detector de arranjo de carga acoplada). As medidas de absorvância total e absorvância de fundo são rigorosamente simultâneas, eliminando todos os problemas associados com a rápida variação nos sinais de absorção de fundo⁶⁵. O *software* possibilita o armazenamento de espectros de referência, por exemplo, o espectro de absorção molecular de uma substância modelo pode ser gravado, armazenado no *software* do computador e subtraído do espectro da amostra usando um algoritmo dos

mínimos quadrados. Outra possibilidade é que o sistema armazena todos os dados gravados para uma única medida com alta resolução espectral e temporal. Desta maneira, este equipamento melhora o desempenho analítico na determinação de elementos traço em matrizes complexas⁶⁶.

Com o auxílio deste equipamento foi possível fazer medidas a temperaturas menores de 600 °C e descobrir que, no caso do níquel em petróleo, para a amostra OB3 cerca de 50% do analito é perdido em temperaturas próximas de 400 °C, enquanto que o restante é termicamente estável até pelo menos 1200 °C, como pode ser observado na Figura 11.

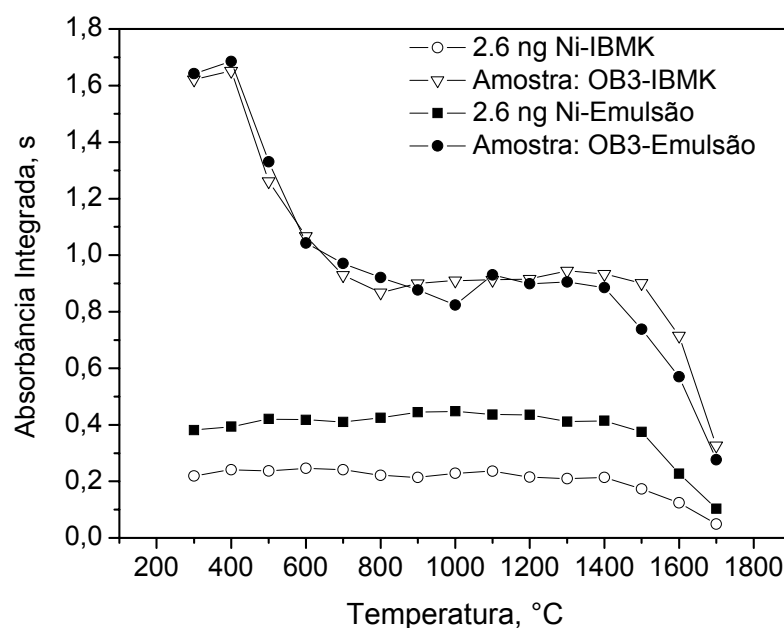


Figura 11– Curvas de pirólise para níquel em amostra de petróleo e padrão por HR-CS AAS (fornecida por Lepri)⁶³; Ta = 2400 °C.

Esta descoberta está em concordância com Márquez e colaboradores⁶², os quais separaram as níquel-porfirinas voláteis ou de baixo peso molecular, a temperaturas entre 80-240 °C, de compostos de níquel não-porfirínicos polares, e não-voláteis pelo método de sublimação à vácuo. Fish e colaboradores⁶⁷ reportaram que de 40 a 80% (aproximadamente) de metais estão ligados a porfirinas em óleo cru. Esses autores caracterizaram moléculas de vanádio e níquel usando cromatografia líquida de alta performance com fase reversa combinada com absorção atômica com forno de grafite (RP-HPLC/GF AAS). Bruhn e Cabalin⁶¹ também observaram perdas de níquel a temperaturas menores do que 600 °C. Esses autores sugeriram a existência de

compostos organometálicos voláteis, mas não realizaram estudos posteriores para a confirmação destas perdas.

Lee⁵⁴ discutiu a presença de porfirinas em petróleo e concluiu que há mais vanádio porfirina do que níquel porfirinas em amostras de petróleo.

A fim de evitar a perda de níquel volátil em GF AAS, foi investigado o uso de paládio como modificador químico. Foram realizadas curvas de pirólise com diferentes quantidades de paládio (5 e 20 μg) e sem o uso de modificador com a amostra OB3 em emulsão. Observa-se na Figura 12 que as curvas sem modificador e com 5 μg de paládio apresentaram valores de absorvância integrada mais baixos, constatando que essa quantidade de paládio não foi suficiente na estabilização de níquel. No entanto, a utilização de 20 μg paládio aparentemente estabilizou o complexo de níquel a partir de 600 $^{\circ}\text{C}$ até 1200 $^{\circ}\text{C}$. A temperatura de pirólise com o uso de 20 μg de paládio foi fixada em 1200 $^{\circ}\text{C}$.

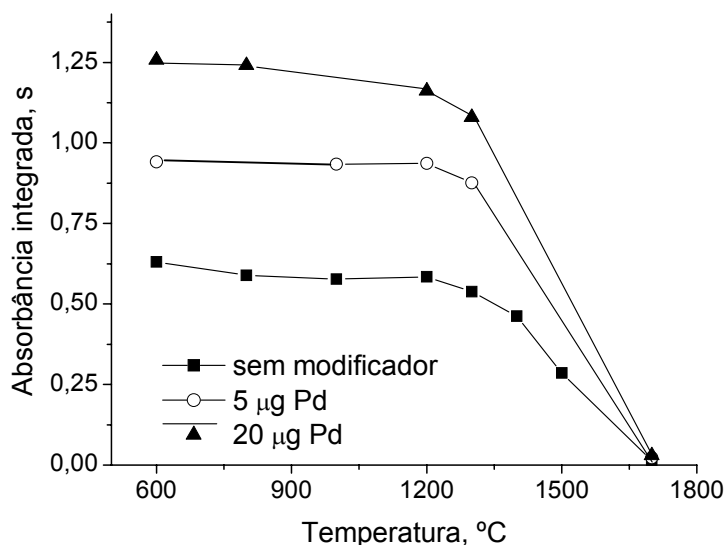


Figura 12 - Curvas de pirólise para níquel por GF AAS. Amostra: OB3 em emulsão (massa de amostra: 0,8 g); $T_a = 2400$ $^{\circ}\text{C}$.

Visando uma confirmação da quantidade de Pd necessária para estabilização de níquel, foi realizado um estudo sobre o uso de diferentes quantidades de uma solução de 0,1% paládio para níquel com a amostra OB3 em emulsão. Para isso injetou-se 5,00, 10,0, 15,0, 20,0 e 25,0 μL da solução 0,1% de paládio com o auxílio do amostrador automático e após a análise foi realizada como descrita no item 3.5.4. As curvas construídas com diferentes quantidades de paládio estão apresentadas na Figura 13 e observa-se que entre 5,00 a 20,0 μL houve um aumento na absorvância integrada para a

amostra de petróleo. No entanto a partir de 20 μg paládio o sinal permanece praticamente constante, comprovando-se com estes resultados que 20 μg paládio é suficiente para estabilizar os compostos voláteis de níquel, e assim, o problema da perda de níquel foi solucionado.

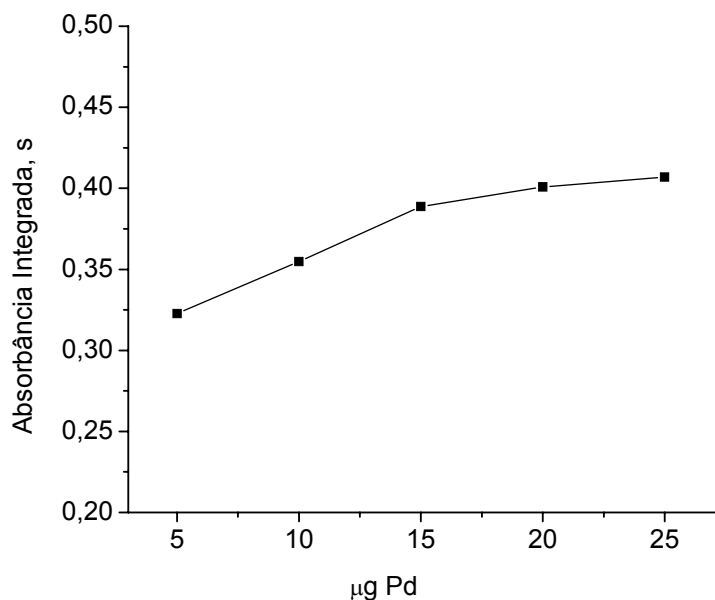


Figura 13 - Curvas com diferentes concentrações de paládio para níquel por GF AAS.

Amostra: OB3 em emulsão (massa de amostra: 0,4 g);

$T_p = 1200\text{ }^\circ\text{C}$; $T_a = 2400\text{ }^\circ\text{C}$.

4.2. 2- Vanádio

Como foi comentado anteriormente, o método de diluição com IBMK não apresentou boa reprodutibilidade para o níquel, assim, optou-se por continuar a investigação para o vanádio, apenas do método de emulsão.

Para a determinação do programa de aquecimento para o vanádio, o uso de paládio como modificador químico também foi investigado, pois *Márquez* e colaboradores⁶² reportaram que vanádio em óleo, assim como o níquel, sofre volatilização parcial a baixas temperaturas. Utilizou-se a amostra OB3 em emulsão para a construção das curvas de pirólise.

Observa-se na Figura 14, o fenômeno semelhante que ocorreu para níquel, as curvas sem modificador e com 5 μg de paládio apresentam valores de absorbância integranda mais baixos, ou seja, esta quantidade de modificador não foi suficiente na estabilização do complexo de vanádio. A estabilização do vanádio aparentemente

ocorreu com a utilização de 20 μg de paládio até a temperatura de pirólise de 1450 $^{\circ}\text{C}$. Assim fixou-se a temperatura de pirólise em 1450 $^{\circ}\text{C}$.

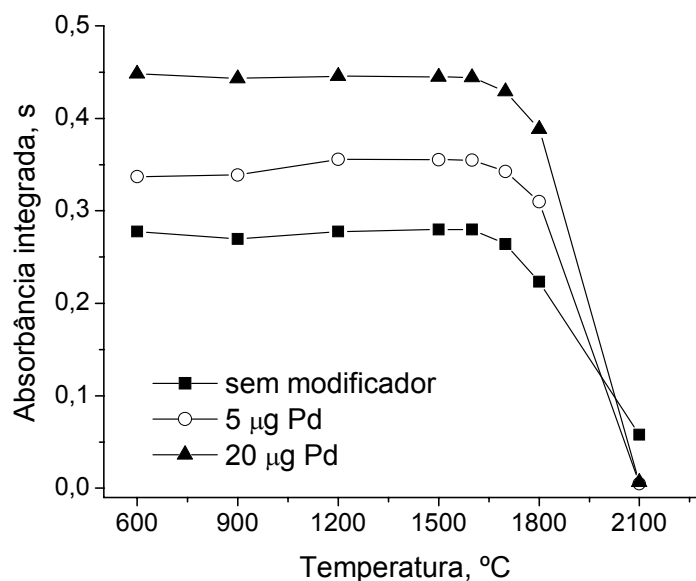


Figura 14 - Curvas de pirólise para vanádio por GF AAS.

Amostra: OB3 em emulsão (massa de amostra: 0,8 g); $T_a=2650$ $^{\circ}\text{C}$.

Para comparação também realizou-se um estudo da quantidade de Pd, necessária para a total estabilização de vanádio. As curvas construídas com diferentes quantidades (5, 10, 15, 20 e 25 μg) de paládio estão apresentadas na Figura 15 e observa-se o mesmo comportamento que ocorreu para níquel. A partir de 20 μg de paládio o sinal permanece constante, constatando que esta quantidade é suficiente para estabilizar os compostos voláteis de vanádio.

Deve-se salientar que o uso de modificadores químicos é mais dirigido para elementos voláteis e a sua utilização para determinação de níquel e vanádio não é comum, pois estes elementos são bastante refratários, apresentando temperaturas de pirólise bastante elevadas. No entanto, o comportamento desses metais em amostras de petróleo foi diferente, como já foi discutido, tornando necessário o uso de paládio.

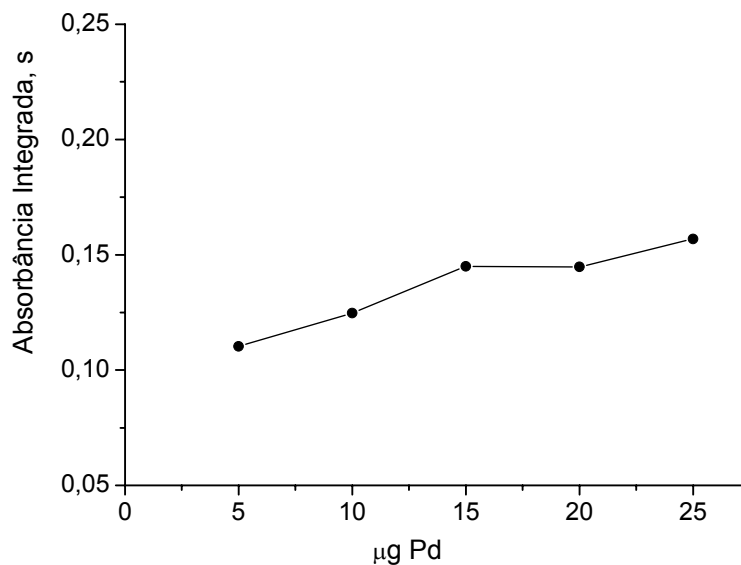


Figura 15 - Curvas com diferentes concentrações de paládio para vanádio por GF AAS.

Amostra: OB3 em emulsão (massa de amostra: 0,4 g);

$T_p = 1450\text{ }^\circ\text{C}$; $T_a = 2650\text{ }^\circ\text{C}$.

Kowalewski e Bulska⁴³ investigaram o uso de diferentes modificadores (I_2 , Pd-Mg, MTOCL- cloreto de metiltriocilamônio) na determinação de chumbo em amostras de petróleo por GF AAS e concluíram que melhor modificador é Pd-Mg, pois foi essencial para aumentar a sensibilidade e melhorar a exatidão dos resultados, eliminando os possíveis efeitos de matriz. Cabe salientar que o mesmo não ocorreu com o padrão de chumbo (Pb alquilarilsulfonato), a sensibilidade não se alterou com o uso do modificador.

Este relato é similar ao que aconteceu neste trabalho, para os padrões de níquel e vanádio a sensibilidade não aumentou. No entanto a sensibilidade da amostra praticamente dobrou quando se utilizou o modificador, devido à presença de compostos voláteis que eram perdidos sem o uso de modificador. Comprova-se que provavelmente este fenômeno também ocorre para outros metais.

A temperatura de atomização (T_a) para o vanádio foi escolhida a partir do melhor perfil de absorbância e ficou em $2650\text{ }^\circ\text{C}$. Os picos estão apresentados na Figura 15, para a análise dos perfis de absorbância com emulsão utilizou-se a amostra OB3 e o padrão de $2,6\text{ ng}$ de vanádio em emulsão aquosa. Observa-se um alto sinal de fundo quando se usou $T_p = 300\text{ }^\circ\text{C}$ para amostra OB3, mostrado na Figura 16 (a), concluindo-se que não se pode trabalhar com esta temperatura para amostras de petróleo com o corretor de fundo de deutério. Contudo, foi possível medir a partir de $400\text{ }^\circ\text{C}$ e

obtiveram-se ótimos perfis de absorvância com a T_p em 1450 °C e T_a em 2650 °C, usando-se 20 μg de paládio como modificador.

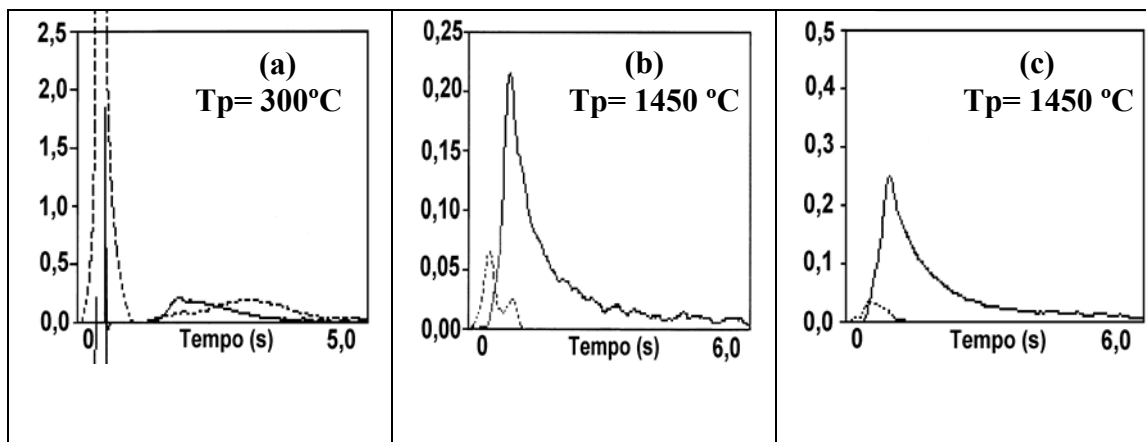


Figura 16 – Perfis de absorvância para vanádio; __AA (Absorção atômica);
 ---- BG (Sinal de fundo); $T_p = 1450$ °C; $T_a = 2650$ °C;
 (a, b) OB3-emulsão, (c) 2,6 ng vanádio-emulsão,
 Modificador: 20 μg paládio.

4.3- Figuras de mérito

Somente os resultados com emulsão estão reportados aqui, pois como foi comentado anteriormente o método de diluição com IBMK não apresentou boa reprodutibilidade, por isto não foi mais estudado.

As curvas analíticas, o coeficiente de correlação, limite de detecção e massas características foram obtidos utilizando-se os programas específicos para níquel e vanádio em emulsões preparadas com padrões de óleo e aquosos.

Observando a Tabela V, constata-se que os coeficientes angulares das equações de níquel foram praticamente iguais, contudo, para vanádio o coeficiente angular da curva das emulsões de padrão aquoso com modificador foi 15% maior do que o da curva das emulsões de padrão aquoso sem modificador. No entanto, os coeficientes angulares das curvas para vanádio foram similares para as emulsões com padrões em óleo. Pode-se concluir que a melhor sensibilidade para vanádio foi com emulsão preparada com padrão aquoso, assim mesmo a diferença é muito pequena e para níquel não houve diferença na sensibilidade.

Tabela V– Equações de calibração: emulsões com padrão em óleo e emulsões com padrão aquoso.

Método	Níquel	Vanádio
Emulsões com padrão em óleo	$A = 0,06474 + 0,2175m$ $R = 0,9907$	$A = 0,01652 + 0,09842m$ $R = 0,9999$
Emulsões com padrão aquoso	$A = 0,01670 + 0,2069m$ $R = 0,9999$	$A = 0,02786 + 0,1122m$ $R = 0,9996$
Emulsões com padrão em óleo com 20 µg Pd	$A = 0,06021 + 0,2187m$ $R = 0,9999$	$A = 0,009510 + 0,1085m$ $R = 0,9999$
Emulsões com padrão aquoso com 20 µg Pd	$A = 0,03522 + 0,2179m$ $R = 0,9988$	$A = 0,009390 + 0,1301m$ $R = 0,9993$

Conforme os dados apresentados na Tabela VI, foi realizado para níquel e vanádio um estudo comparativo similar entre os coeficientes angulares das curvas de calibração com padrões aquosos versus curvas de calibração com padrões aquosos em emulsão. Constatou-se que o coeficiente angular obtido com a curva de calibração com padrão aquoso para vanádio foi 1,7 vezes maior do que o obtido com a curva com padrão em emulsão. Para níquel a diferença do coeficiente angular foi de 5,2 vezes maior com a curva com padrão aquoso. Portanto, devido a grande diferença dos coeficientes angulares foi adotada a calibração utilizando padrões inorgânicos em emulsão, pois a solução padrão é similar às características da amostra. A Tabela VI apresenta as equações.

Tabela VI– Equações de calibração: padrão aquoso e emulsões com padrão aquoso.

Método	Níquel	Vanádio
Padrão aquoso	$A = 0,02402 + 1,0811m$ $R = 0,9986$	$A = 0,02486 + 0,1919m$ $R = 0,9957$
Emulsões com padrão aquoso	$A = 0,01670 + 0,2069m$ $R = 0,9999$	$A = 0,02786 + 0,1122m$ $R = 0,9996$

Vários autores propuseram diferentes técnicas de calibração para os diferentes métodos estudados na determinação de metais em petróleo e derivados.

Murillo e colaboradores¹⁵ compararam curvas de calibração com padrões aquosos versus curvas de calibração com padrão organometálico multielementar em emulsão. Constataram que as concentrações obtidas dos metais foram 8% menores com as curvas de calibração com os padrões orgânicos em emulsão do que os resultados obtidos com as curvas de calibração com padrões aquosos. Aplicando o teste T comprovaram estatisticamente que não houve uma diferença significativa para um nível

de confiança de 99%. Concluíram que as curvas de calibração com padrões aquosos podem ser utilizadas com sucesso na determinação de magnésio, cálcio, bário e zinco em óleo lubrificante em emulsão por ICP OES.

Meeravali e Kumar⁴¹ também prepararam a curva de calibração a partir da solução estoque multielementar organometálica para determinar níquel e vanádio em nafta e combustível em emulsão e utilizaram a técnica de GF AAS. Os resultados obtidos com esta curva foram concordantes com o valor certificado.

Burguera e colaboradores⁵ também citaram a possibilidade de utilizar padrão aquoso na determinação de cromo em amostras de óleo cru em emulsão utilizando a técnica de GF AAS. A precisão do método foi expressa pelo desvio padrão relativo e foi obtido usando os valores médios de absorvância para a injeção de 5 replicatas de cromo no padrão aquoso e em cada amostra real. Os resultados variaram entre 1,5 e 2,6% na maioria.

Outros autores^{11,22,44} relataram que é possível o uso de curvas com padrões aquosos na determinação de metais em petróleo e derivados.

Alguns autores obtiveram ótimos resultados de recuperação com a utilização de curvas de calibração com padrões aquosos, como Aucélio e colaboradores⁴⁰ na determinação de antimônio em óleo lubrificante em emulsão por GF AAS e Saint’Pierre e colaboradores⁵⁷ na determinação de cobre e níquel em gasolina em emulsão por ICP MS. No entanto na determinação de manganês e estanho os resultados não foram exatos, foram mais baixos, quando ETV foi usado para a introdução da amostra.

Outros autores^{29,48,56} citaram que não puderam utilizar curvas de calibração com padrão aquoso porque os coeficientes angulares obtidos eram bem diferentes em relação aos das curvas de calibração com emulsão com padrão orgânico.

Murillo e Chirinost¹³ utilizaram padrão aquoso nas emulsões e concluem que é algo extraordinário, pois a solução padrão está similar às características da amostra e o custo é bem mais acessível do que utilizar padrões orgânicos.

Curvas com adição padrão foram utilizadas na determinação de metais em petróleo e derivados, pois é um método de análise quantitativa onde a resposta do analito é medida antes e após a adição de uma quantidade conhecida. Este método geralmente elimina os possíveis efeitos de matriz que podem ocorrer quando se trabalha com matrizes tão complexas.

Bruhn e Cabalin⁶¹ utilizaram curvas com adição padrão na determinação direta de níquel em óleo por GF AAS. Os resultados obtidos pela técnica de adição padrão foram concordantes com os valores encontrados por F AAS, mostrando a considerável

vantagem na simplicidade do preparo (diluição direta por xileno) diminuindo o tempo consumido.

Al-Sawaidan¹⁷ utilizaram a técnica de adição padrão com padrões organometálicos para os métodos de micro-emulsão e extração com ácido nítrico para determinação de chumbo, ferro e cobre por ICP MS. Os resultados obtidos por extração com ácido nítrico foram mais altos do que os com micro-emulsão e os autores relatam que isto pode ter ocorrido devido à contaminação causada pelo grande volume de ácido utilizado na extração. Concluíram que o método fácil, rápido, exato e preciso foi o método de micro-emulsão. Duyck e colaboradores²⁴ também utilizaram curvas com adição de padrões organometálicos multielementares e monoelementares diluído em tolueno (1+200). Em todas as amostras de óleo cru foram adicionados 50,0 µL das soluções padrão e obtiveram uma recuperação de 90-110% para todos os elementos medidos.

Burguera e colaboradores³¹ compararam curva com padrão orgânico em micro-emulsão versus curva de adição padrão. Os resultados mostraram que não houve uma diferença significativa entre os coeficientes angulares, sugerindo que não houve nenhum efeito de matriz e também os resultados foram concordantes para as CRM utilizadas.

Aucélio e Curtius⁵¹ utilizaram a técnica de adição padrão adicionando prata nos padrões e amostras. Primeiramente prepararam curvas com diluição usando uma mistura de solventes e os resultados obtidos apresentaram baixa reprodutibilidade. Também compararam curvas com padrões aquosos versus padrões orgânicos e os resultados para os métodos de digestão e emulsão foram satisfatórios. Concluíram que é possível fazer determinação de prata em óleo lubrificante por GF AAS utilizando curvas com padrões aquosos.

Outro método de correção de interferência investigado na análise de petróleo e derivados é a técnica de padrão interno, no qual um composto ou elemento é adicionado a todas as soluções padrão de calibração e amostras, ou seja, a concentração do sinal do analito é corrigido pela razão do sinal do analito pelo sinal do padrão interno, segundo a fórmula: $S_{\text{analito}}/S_{\text{padrão interno}} \times \text{Concentração do analito}$. Onde S_{analito} = sinal do analito e $S_{\text{padrão interno}}$ = sinal do padrão interno.

Brenner e colaboradores¹⁴ utilizaram a técnica de padrão interno adicionando ítrio nos padrões e amostras de gasolina em emulsão analisados por ICP OES, a fim de compensar as variações do sinal de chumbo. O método utilizado foi exato e preciso. Outros autores^{6,20} também utilizaram a técnica de padrão interno e obtiveram resultados

satisfatórios na determinação de metais (20 elementos) em gasolina e na determinação de V, Co, Ni, As, Hg e Pb em nafta por ICP MS.

Reimer e colaboradores¹⁹ estudaram diferentes métodos de calibração para ICP MS: com padrões aquosos em emulsão, padronização interna adicionando estrôncio, ítrio ou índio (padrões aquosos) na emulsão e adição padrão, devido à baixa concentração dos metais em gasolina. Os resultados não foram diferentes para os métodos utilizados. Portanto os autores escolheram como o melhor método à curva de calibração com emulsão aquosa para determinação de níquel e vanádio em petróleo e gasolina.

Os resultados das figuras de méritos para níquel e vanádio estão apresentadas na Tabela VII.

O limite de detecção (LOD) é a menor massa ou concentração do analito que pode ser detectada com uma dada certeza estatística^{53,58}. Calculou-se o limite de detecção aplicando a seguinte equação:

$$\text{LOD} = 3 * \sigma_{\text{branco}} / S.$$

Onde σ = desvio padrão (n=10) e S= inclinação da curva de calibração.

Para fazer o cálculo do limite de detecção utilizou-se a emulsão branco, obtendo-se os valores os quais estão apresentados na Tabela VII.

O LOD foi determinado para vanádio em emulsão com padrão em óleo e aquoso como sendo 135 e 113 pg, respectivamente, correspondendo a uma concentração de 0,0675 e 0,0565 $\mu\text{g g}^{-1}$, baseado numa massa de 2 g de óleo cru em 10,0 mL de emulsão. O LOD também foi calculado para níquel em emulsão com padrão em óleo e aquoso e o valor obtido para ambos tipos de emulsão foi igual de 43 pg em massa e 0,0215 $\mu\text{g g}^{-1}$ em concentração. Os resultados obtidos foram compatíveis^{18,27,41,45,58} e menores^{12,21,22,47} do que os dados reportados na literatura.

O limite de quantificação (LOQ) é expresso como três vezes o LOD e também foi determinado baseado numa massa de 2 g de óleo cru em 10,0 mL de emulsão. Os resultados para o limite de quantificação da técnica na determinação de níquel e vanádio em amostras de óleo cru em emulsão por GF AAS estão apresentados na Tabela VII. Observa-se que o LOQ para níquel é menor do que para vanádio.

Massa característica⁵⁸ (em atomização eletrotérmica), m_o , é a massa do analito correspondente a uma absorbância $A=0,0044$ (1% de absorção) ou uma absorbância integrada $A_{int} = 0,0044s$. As massas características foram calculadas a partir da equação da reta obtida de cada curva analítica. Os resultados de massa característica calculados tanto para níquel quanto para vanádio usando os diferentes métodos tiveram

uma diferença pequena e ambos foram compatíveis com os dados reportados na literatura⁵⁸.

A precisão (%) dos dados analíticos é o grau de concordância mútua entre os dados que foram obtidos do mesmo modo (repetibilidade). A precisão (%) foi obtida através do cálculo do desvio padrão estimado de 3 replicatas de uma amostra de petróleo. Como pode ser observado na Tabela VII, os resultados de precisão para níquel e vanádio nas emulsões com padrão de óleo e aquoso foram excelentes, concluindo-se que ambos os métodos foram precisos.

Tabela VII – Limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ), massa característica (m_0) e precisão (%) para a determinação de níquel e vanádio em emulsões. Modificador químico: 20 μg Pd.

	Vanádio		Níquel	
	Padrão de óleo	Padrão aquoso	Padrão de óleo	Padrão aquoso
LOD (pg)	135	113	43	43
LOD ($\mu\text{g/g}$)^a	0,0675	0,0565	0,0215	0,0215
LOQ ($\mu\text{g/g}$)^a	0,2025	0,1695	0,0645	0,0645
m_0 (pg)	40	33	17	19
m_0 (pg)^b	43	37	17	20
Precisão (%)^c	1,9	3,1	2,3	2,0

^avalores calculados para massas de amostras de 2 g de óleo cru em 10,0 mL de emulsão.

^bsem modificador.

^c Baseada no cálculo do desvio padrão estimado de 3 replicatas de uma amostra de petróleo e 3 medidas de cada replicata.

Neste trabalho, na determinação de níquel e vanádio em amostras de petróleo utilizaram-se tubos de grafite piroliticamente recobertos com aquecimento transversal sem plataforma, os quais tiveram um tempo de vida útil médio de aproximadamente 950 queimas para o níquel e 600 queimas para o vanádio. O tempo de vida útil do tubo para o vanádio foi menor devido às temperaturas mais elevadas utilizadas para esse elemento. O critério utilizado para determinar a vida útil foi uma avaliação do comportamento do sinal de absorvância de um padrão que era preparado diariamente. Outro fator é uma mensagem de alerta que o equipamento fornece quando o tubo não pode ser mais utilizado, após uma calibração da temperatura do tubo.

No entanto, salienta-se que o tempo de vida do tubo neste trabalho foi bem maior do que o reportado por Meervali e Kumar⁴¹, os quais utilizaram tubo tratado com W-Ir para determinação de Ni e V por GF AAS e o tempo de vida do tubo foi menor do que 400 queimas.

4.4 - Determinação de níquel e vanádio em óleo cru

A seguir são apresentados os resultados, na Tabela VIII os teores de níquel e na tabela IX os teores de vanádio, determinados nas amostras: OB1, OB2, OB3, OB4, OB5, OB6, OB7, OB8 e nos materiais certificados (NIST SRM 1634c e NIST RM 8505), através da técnica GF AAS usando o método de emulsão investigado a partir das curvas de calibração, cujas equações estão na Tabela V. Os valores determinados para os materiais certificados (SRM 1634c e RM 8505) foram comparados com os teores certificados. Para as demais amostras, os valores da concentração de níquel e vanádio encontrados foram comparados com os resultados obtidos por Lepri⁶³.

Comparando os resultados, observa-se que para os materiais certificados os métodos desenvolvidos foram concordantes com os teores certificados, tanto para níquel quanto para vanádio. Para determinação de níquel nas amostras de óleo cru percebe-se que os resultados, apresentados na Tabela VIII, foram mais baixos para a emulsão analisada sem modificador, deixando claro que para amostras de óleo cru, as quais apresentam porfirinas voláteis, é necessário o uso do modificador para evitar a perda do analito a altas temperaturas. No entanto, as porfirinas voláteis de níquel e vanádio em óleo cru podem ser determinadas com o uso de diferentes condições de pirólise. Usando paládio como modificador se obtém a concentração total e sem modificador mede-se apenas o metal estável, conforme se observou na Figura 11 para o níquel, e por diferença calcula-se a concentração de voláteis. Este é um resultado interessante uma vez que tornou possível a especiação de níquel e vanádio em amostras de óleo cru. É interessante notar que com o material certificado SRM 1634c não se percebe esta diferença, pois o mesmo não é uma amostra de óleo cru, mas um resíduo de óleo combustível.

Os resultados obtidos para os teores de níquel total, estável e volátil estão apresentados na Tabela VIII. Os resultados dos métodos de emulsão com padrão de óleo e padrão aquoso com modificador para níquel não são significativamente diferentes a um nível de 95% de confiança, comprovando-se assim que é possível o uso de padrões aquosos para o preparo das emulsões.

Tabela VIII –Determinação de níquel em amostras de óleo cru e no material de referência SRM 1634c ($\mu\text{g g}^{-1}$) usando as técnicas de emulsão com padrão de óleo e padrão aquoso. $T_p= 1200\text{ }^\circ\text{C}$; $T_a= 2400\text{ }^\circ\text{C}$.

Amostra	Níquel Estável ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Níquel Total ($\mu\text{g g}^{-1}$)*	Níquel Total ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Níquel Volátil (%)
SRM 1634c [#]	17,1 \pm 1,10*	17,7 \pm 0,160*	17,3 \pm 0,510	3
OB1	2,14 \pm 0,0300*	2,18 \pm 0,0200*	2,74 \pm 0,0200	2
OB2	18,9 \pm 0,210*	24,5 \pm 0,920*	23,8 \pm 0,200	23
OB3	3,45 \pm 0,100*	4,72 \pm 0,0700*	4,94 \pm 0,0900	27
OB4	0,69 \pm 0,0400*	1,00 \pm 0,100*	1,06 \pm 0,100	31
OB5	25,63 \pm 0,845	-	36,5 \pm 1,16	20
OB6	24,2 \pm 0,734	-	36,7 \pm 1,05	11
OB7	2,43 \pm 0,0400	-	2,81 \pm 0,0700	13
OB8	61,4 \pm 2,15	-	59,1 \pm 1,940	-
OB9	< 0,0645	-	< 0,0645	-

*emulsões-padrão em óleo

#Material de referência certificado-SRM 1634c: 17,50 \pm 0,21 $\mu\text{g g}^{-1}$

Os teores de vanádio total, estável e volátil estão apresentados na Tabela IX. Para vanádio a curva de calibração foi construída usando emulsões com padrão aquoso.

Tabela IX –Determinação de vanádio em amostras de óleo cru e nos materiais de referência SRM 1634c e RM 8505 ($\mu\text{g g}^{-1}$) usando a técnicas de emulsão com padrão aquoso. $T_p=1450\text{ }^\circ\text{C}$; $T_a=2650\text{ }^\circ\text{C}$

Amostra	Vanádio Estável ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Vanádio Total ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Vanádio Volátil (%)
SRM 1634c*	23,2 \pm 1,95	27,2 \pm 1,23	14
RM 8505 [#]	373 \pm 11,6	404 \pm 21,4	8
OB1	2,46 \pm 0,09	4,70 \pm 0,110	48
OB2	23,3 \pm 0,520	28,7 \pm 0,860	19
OB3	2,0 \pm 0,30	3,18 \pm 0,0400	37
OB4	n.d.	0,24 \pm 0,0300	-
OB5	10,9 \pm 0,520	15,6 \pm 0,300	30
OB6	10,0 \pm 0,145	12,0 \pm 0,196	24
OB7	< 0,1695	< 0,1695	-
OB8	< 0,1695	< 0,1695	-
OB9	< 0,1695	< 0,1695	-

Material de referência certificado

*SRM 1634c: 28,2 \pm 0,40 $\mu\text{g g}^{-1}$

RM 8505: 390 \pm 10,0 $\mu\text{g g}^{-1}$

n.d.=não determinado

A seguir estão apresentados os resultados realizados em paralelo pelo grupo de colaboradores⁶³ coordenados pelo professor Welz utilizando o espectrômetro de absorção atômica com uma fonte contínua de alta resolução (HR-CS AAS) para determinação de níquel e vanádio em amostras de óleo cru. Estão apresentados os resultados obtidos para determinação de níquel na Tabela X e na Tabela XI para determinação de vanádio. Observa-se que os resultados obtidos utilizando HR-CS AAS estão concordantes com os obtidos neste trabalho utilizando GF AAS.

Tabela X –Determinação de níquel em amostras de óleo cru e no material de referência SRM 1634c ($\mu\text{g g}^{-1}$) usando as técnicas de emulsão por HR-CS AAS (dados fornecidos por Lepri)⁶³.

Amostra	Níquel Estável ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Níquel Total ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Níquel Volátil (%)
SRM 1634c [#]	15,0	17,4	14
OB1	2,13	3,19	33
OB2	18,3	27,2	33
OB3	2,88	5,26	45
OB4	0,63	1,31	52
OB5	25,2	31,4	20
OB6	21,9	29,3	25
OB7	1,79	1,83	2
OB8	41,9	44,1	5
OB9	< 0,00900	< 0,00900	-

[#]Material de referência certificado-SRM 1634c: $17,50 \pm 0,21 \mu\text{g g}^{-1}$

Tabela XI –Determinação de vanádio em amostras de óleo cru e nos materiais de referência SRM 1634c e RM 8505 ($\mu\text{g g}^{-1}$) usando a técnicas de emulsão por HR-CS AAS (dados fornecidos por Lepri)⁶³.

Amostra	Vanádio Estável ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Vanádio Total ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Vanádio Volátil (%)
SRM 1634c*	25,5	29,1	12
RM 8505 [#]	402	404	<1
OB1	2,26	4,58	51
OB2	18,4	30,0	39
OB3	2,28	3,29	31
OB4	0,16	0,23	30
OB5	8,78	12,1	27
OB6	6,91	8,75	21
OB7	< 0,0120	< 0,0120	-
OB8	0,380	0,400	5
OB9	< 0,0120	< 0,0120	-

Material de referência certificado

*SRM 1634c: $28,2 \pm 0,40 \mu\text{g g}^{-1}$

[#] RM 8505: $390 \pm 10,0 \mu\text{g g}^{-1}$

Para uma melhor visualização, a Tabela XII sintetiza os resultados obtidos para níquel e vanádio total por GF AAS e HR-CS AAS⁶³ nas amostras de óleo cru e nos materiais de referência utilizando 20 µg de paládio como modificador e calibração com padrões inorgânicos em emulsão com temperaturas de pirólise de 1200 e 1450 °C para níquel e vanádio, respectivamente.

Tabela XII Concentrações totais (µg g⁻¹) de níquel e vanádio determinadas por GF AAS e HR-CS AAS⁶³ nas amostras de óleo cru e nos materiais de referência utilizando 20 µg de paládio como modificador e calibração com padrões inorgânicos em emulsão. Tp= 1200 e 1450 °C para níquel e vanádio, respectivamente.

Amostra	Níquel Total (µg g ⁻¹)		Vanádio Total (µg g ⁻¹)	
	GF AAS	HR-CS AAS	GF AAS	HR-CS AAS
SRM 1634c*	17,3 ± 0,510	17,56 ± 0,890	27,2 ± 1,23	29,26 ± 1,01
RM 8505#	nd	nd	404 ± 21,4	404 ± 4,00
OB1	2,74 ± 0,0200	2,68 ± 0,0300	4,70 ± 0,110	4,50 ± 0,120
OB2	23,8 ± 0,200	20,49 ± 0,770	28,7 ± 0,860	30,20 ± 0,400
OB3	4,94 ± 0,0900	5,25 ± 0,140	3,18 ± 0,0400	3,18 ± 0,0700
OB4	1,06 ± 0,100	1,31	0,24 ± 0,0300	0,29 ± 0,0400
OB5	36,5 ± 1,16	29,9 ± 0,100	12,0 ± 0,196	12,3 ± 0,300
OB6	36,7 ± 1,05	27,5 ± 0,700	8,37 ± 0,100	8,51 ± 0,200
OB7	2,81 ± 0,0700	1,80 ± 0,0700	< 0,1695	< 0,0240
OB8	59,1 ± 1,94	43,3 ± 1,50	< 0,1695	0,42 ± 0,0100
OB9	< 0,0645	< 0,0150	< 0,1695	< 0,0240

Material de referência certificado

*SRM 1634c: Níquel – 17,50 ± 0,2100 µg g⁻¹; Vanádio - 28,2 ± 0,400 µg g⁻¹

RM 8505: Vanádio - 390 ± 10,0 µg g⁻¹

nd: não determinado.

A aplicação de um teste estatístico (*t-student*) aos resultados de níquel e vanádio total obtidos por GF AAS e HR-CS AAS mostrou que os mesmos não são significativamente diferentes a um nível de 95% de confiança.

5- CONCLUSÕES

O método de diluição com solvente não pode ser completamente estudado devido a grande dificuldade que se teve com não reprodutibilidade das medidas.

O método com emulsão apresentou boa estabilidade, podendo-se trabalhar com as soluções padrão e amostras de óleo por 24 h, tornando possível o emprego deste método com sucesso em análise de rotina.

Através da realização de curvas de pirólise com e sem modificador foi comprovada a perda parcial de níquel e vanádio, provavelmente na forma de porfirinas voláteis. O uso de 20 µg paládio como modificador químico foi eficiente para a estabilização térmica de níquel e vanádio em amostras de óleo cru e também permitiu a obtenção de resultados concordantes com os teores certificados para os materiais de referência, tanto para níquel quanto para vanádio. Para um melhor controle da confiabilidade das análises de óleo cru o ideal seria ter o desenvolvimento de um grupo de CRM (Material de Referência Certificado) de óleo cru, uma vez que estas amostras apresentam composição diferente dos derivados do petróleo.

A realização das determinações com e sem paládio permitiu a especificação de níquel e vanádio em amostras de óleo cru.

Os resultados obtidos para níquel em amostras de óleo cru utilizando calibração com emulsões preparadas com padrão de óleo ou aquoso, analisadas com modificador químico, foram semelhantes. O tempo gasto na preparação das emulsões com padrão aquoso foi menor do que com padrão de óleo o qual é muito viscoso. Além do reduzido tempo analítico tem-se o custo que é mais baixo, uma vez que não é necessário adquirir padrões de óleo que são bem mais caros que os padrões inorgânicos. A emulsão preparada com padrão aquoso foi o método escolhido para determinação de níquel e vanádio em nível de traço. Os resultados obtidos foram concordantes com os resultados obtidos por HR-CS AAS e comprova-se que o método é robusto. Este procedimento, conduzido por profissionais da área, pode auxiliar as companhias de petróleo no monitoramento das amostras, reduzindo o tempo de análise e custo.

6- BIBLIOGRAFIA

- 1- Apostila da Petrobrás, “O Petróleo”, Centro de Estudos do Petróleo, CEPETRO/UNICAMP. <http://www.cepetro.unicamp.br>. Baixado em junho de **2004**.
- 2- History and development of petroleum. <http://www.pcfko.com/history/h-petro.html>. Baixado em junho de **2004**.
- 3- Hunt, J.M.; Philp, R. P; Kvenvolden, K. A.; *Organic Geochemistry*. **2002**, 33, 1025-1052
- 4- Oliveira, E. C.; Caracterização de compostos nitrogenados em resíduo de petróleo e xisto, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Tese de Doutorado, **2005**.
- 5- Burguera, J. L.; Avila Gómez, R. M.; Burguera, M.; Salager, R. A.; Bracho, C. L.; Burguera-Pascu, M.; Burguera-Pascu, C.; Brunetto, R.; Gallignami, M.; Peña, Y, P.; *Talanta*. **2003**, 61, 353-361.
- 6- Botto, R. I.; Zhu, J. J.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1996**, 11, 675-681.
- 7- Marshall, J. “Applications of Atomic Absorption Spectrometry in the Petroleum Industry,” in S.J. Haswell, Ed., *Atomic Absorption Spectrometry: Theory, Design, and Application*, Elsevier, Amsterdam, **1991**, 321-340.
- 8- Mora, J.; Todoli, J. L.; Sempere, F. J.; Canals, A.; Hernandis, V.; *Analyst*. **2000**, 125, 2344-2349.
- 9- Annual Book of ASTM Standards, D5863 - Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry. **1995**, 14.02, 1144-1148.
- 10- Annual Book of ASTM Standards, D5708 - Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry. **1995**, 05.03, 905-909.
- 11-Platteau, O.; Carrillo, M.; *Fuel*. **1995**, 74, 5, 761-767.
- 12- Bettinelli, M.; Tittarelli, P.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1994**, 9, 805-812.
- 13- Murillo, M.; Chirinost, J.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1994**, 9, 237-240.
- 14- Brenner, I. B.; Zander, A.; Kim, S.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1996**, 11, 91-97.

-
- 15- Murillo, M.; Gonzalez, A.; Gullen, N.; *Atomic Spectroscopy*. março-abril, **1994**, 90-95.
- 16- Krenzel-Rothensee, K.; Richter, U.; Heitland, P.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1999**, 14, 699-702.
- 17- Al-Swaidan, H. M.; *Analytical Letters*. **1994**, 27, 1, 145-152.
- 18- Botto, R. I.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1993**, 8, 51-57.
- 19- Reimer, R. A.; Miyazaki, A.; *Analytical Sciences*. **1993**, 9, 157-159.
- 20- Lord III, C. J.; *Analytical Chemistry*. **1991**, 63, 1594-1599.
- 21- Al-Swaidan, H. M.; *Atomic Spectroscopy*. **1993**, 14, 170-173.
- 22- Molinero, A. L.; Castillo, J. R.; *Analytical Letters*. **1998**, 31, 5, 903-911.
- 23- Al-Swaidan, H. M.; *Talanta*. **1996**, 43, 1313-1319.
- 24- Duyck, C.; Miekeley, N.; da Silveira, C. L. P.; Szatmari, P.; *Spectrochimica Acta*. Parte B, **2002**, 57, 12, 1979-1990.
- 25- Olsen, S. D.; Filby, R. H.; Brekke, T.; Isaksen, G.; *Analyst*. **1995**, 120, 1379-1390.
- 26- Escobar, M. P.; Smith, B. W.; Winefordner, J. D.; *Analytica Chimica Acta*. **1996**, 320, 11-17.
- 27- Bettinelli, M.; Spezia, S.; Baroni, U.; Bizzarri, G.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1995**, 10, 555-560.
- 28- Barrera, B. P.; Pita-Calvo, C.; Bermejo-Martinez, F.; *Analytical Letters*. **1991**, 24, 447.
- 29- Kumar, S. J.; Gangadharan, S.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **1999**, 14, 967-971.
- 30- Silva, I. A.; Campos, R. C.; Curtius, A. J.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. August, **1993**, 8, 39-44.
- 31- Burguera, J. L.; Salager, R. A.; Burguera, M.; Salager, J. L.; Rondón, C.; Carrero, P.; Galignani, M.; Brunetto, M. R.; Briceno, M.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2000**, 15, 549-555.
- 32- Gonzalez, M. C.; Rodríguez, A. R.; Gonzalez, V.; *Microchemical Journal*. **1982**, 35, 33.
- 33- De la Guardia, M.; Lizondo, M. J.; *Atomic Spectroscopy*. **1983**, 4, 208.
- 34- Cassella, R. J.; Sant`Ana, O. D.; Santelli, R. E.; *Spectrochimica Acta*. Parte B, **2002**, 57, 12, 1967-1978.
- 35- Bradshaw, D.; Slavin, W.; *Spectrochimica Acta*. **1980**, **44B**, 1245.

-
- 36- Nakamoto, Y.; Ishimaru, T.; Enco, N.; Matsusaki, K.; *Analytical Sciences*. **2004**, 20, 739-741.
- 37- Miller-Ihli, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **1994**, 9, 1129
- 38- Butcher, D. J.; Sneddon, J.; *A Practical Guide to Graphite Furnace Atomic*. John Wiley & Sons, Inc., **1998**
- 39- Welz, B.; Schlemmer, G.; Mudakavi, J. R.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.*, **1992**, 7, 1257.
- 40- Aucélio, R. Q.; Curtius, A. J.; Welz, B.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2000**, 15, 1389-1393.
- 41- Meervali, N. N.; Kumar, S. J.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2001**, 16, 527-532.
- 42- Aucélio, R. Q.; Curtius, A. J.; *Analyst*. **2000**, 125, 1673-1679.
- 43- Kowalewska, Z.; Bulska, E.; Hulanicki, A.; *Spectrochimica Acta Parte B*. 54, **1999**, 835-843.
- 44 -Blasco, J. B. B.; Cirugeda, M. de la Guardia; *Analytica Chimica Acta*. **1985**, 174, 353-357.
- 45- Thomaidis, N. S.; Piperaki, E. A.; *Analyst*. **1996**, 121, 111-117.
- 46- Sebor, G.; Lang, I.; Kolihoiva, D.; Weisser, O.; *Analyst*. **1982**, 107, 1350-1355.
- 47- Brown, R. J.; *Spectrochim Acta*. 38 B, **1983**, 283-289.
- 48- Lang, I.; Sebor, G.; Weisser, O.; Sychra, V.; *Analytica Chimica Acta*. **1977**, 88, 313-318.
- 49- Arfelli, W.; *J. Test. Eval*. **1984**, 12, 152.
- 50- de la Guardia, M.; Salvador, A.; *Analisis*, **1991**, 19, 52M.
- 51- Aucélio, R. Q.; Curtius, A. J.; *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **2002**, 17, 242.
- 52- Al-Swaidan, H. M.; *The Science of the Total Environment*. **1994**, 145, 157-161.
- 53- IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd edition, **1997**.
- 54- Lee, R. F.; *Spill Science & Technology Bulletin*, **1999**, 5, n° 2, 117-126.
- 55- Kumar and K. L. Mittal.; eds. *Handbook of Microemulsion Science and Technology*, Marcel Dekker, **1999**.
- 56- Gonçalves, M. I.; Murillo, M.; González, M. A.; *Talanta*. **1998**, 47, 1033-1042.
- 57- Saint’Pierre, D. T.; Dias, F. L.; Pozebon, D.; Aucélio, R. Q.; Curtius, A. J.; Welz, B.; *Spectrochimica Acta PParte B*. **2002**, 57, 12, 1991-2001.

-
- 58- Welz, B.; Sperling, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., WILEY-VCH, Weinheim, New York, **1999**.
- 59- de la Guardia, M.; Vidal, M. T.; *Talanta*. **1984**,10A, 31, 799-803.
- 60- Tao, H.; Miyazaki, A.; Bansho, K.; Umezaki, Y.; *Analytica Chimica Acta*. **1984**, 156,159.
- 61- Bruhn, C.; Cabalin, V.; *Analytica Chimica Acta*. **1983**, 147, 193-203.
- 62- Márquez, N.; Ysambertt, F.; de la Cruz, C.; *Analytica Chimica Acta*. **1999**, 395, 343.
- 63-Lepri, F. G.; A Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua como Ferramenta Analítica para o Desenvolvimento de Método para a Determinação de Níquel e Vanádio por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite em Amostras de Óleo Cru, Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, **2005**.
- 64- Heitmann, U.; Schütz, M.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; *Spectrochimica. Acta. Part B*, **1996**, 51, 1095-1105.
- 65- Welz, B.; Vale, M. G. R.; *Atomic Absorption Spectrometry and Related Techniques*, in J. Cazes (ed.), Ewing's Analytical Instrumentation Handbook, Marcel Dekker, New York, **2004**.
- 66- Silva, A. F.; Desenvolvimento de métodos para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando GF AAS e ETV-ICP-MS, Universidade Federal de Santa Catarina, Tese de Doutorado, **2004**.
- 67- Fish, R. H.; Komlenic, J. J.; Wines, B. K.; *Analytical Chemistry*. 56, **1984**, 2452-2460

7 PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

7.1 Trabalhos resumidos em eventos

1- 12º Encontro Nacional De Química Analítica

Título: Determinação de níquel em petróleo por GF AAS: emulsão x diluição com solvente

Autoria: Isabel C. F. Damin, Aline Klassen, Alexandre Jesus, Maria Goreti R. Vale, Márcia M. Silva, Bernhard Welz

Sessão: Poster

Local: UFMA, São Luiz, MA

Data: 14-17 de Outubro de 2003

2- XV Salão De Iniciação Científica, XII Feira De Iniciação Científica

Título: Comparação entre o método de emulsificação e diluição com solvente para determinação de níquel em petróleo por GFAAS

Autoria:, Aline Klassen, Isabel C. F. Damin Alexandre Jesus, Maria Goreti R. Vale, Márcia M. Silva

Sessão: Oral e poster

Local: UFRGS, Porto Alegre, RS

Data: 24-28 de Novembro de 2003

3- Analytica Conference 2004

Título: Stabilization and determination of nickel and vanadium in crude oil using palladium, modifier and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry

Autoria: Bernhard Welz, Fábio G. Lepri, Daniel L. G. Borges, Alessandra F. Silva, Maria Goreti R., Vale, Márcia M. Silva, Isabel C. F. Damin, Uwe Heitmann,

Sessão: Oral

Local: Munich, Alemanha

Data: 11-13 de maio de 2004

4- 6th European furnace symposium and 11th Solid sampling colloquium with atomic spectrometry

Título: Determination of volatile and non-volatile nickel compounds in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source gf aas

Autoria: Maria Goreti R. Vale, Isabel C. F. Damin, Márcia M. Silva, Bernhard Welz, Alessandra F. Silva, Fábio G. Lepri, Daniel L. G. Borges, Uwe Heitmann

Sessão: Oral

Local: Balatonföldvár, Hungria

Data: 27-30 de junho de 2004

5- 8th Rio Symposium On Atomic Spectrometry

Título: Detection Of Volatile Nickel Compounds In Petroleum Using High-Resolution Continuum-Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Autoria: Isabel C. F. Damin, Aline Klassen, Maria Goreti R. Vale, Márcia M. Silva, Bernhard Welz, Alessandra F. Silva, Fábio G. Lepri, Daniel L. G. Borges, Uwe Heitmann

Sessão: Poster

Local: Parati, RJ

Data: 01-06 de agosto de 2004

6- 8th Rio Symposium On Atomic Spectrometry

Título: Determination Of Volatile And Non-Volatile Vanadium Compounds In Crude Oil Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry

Autoria: Márcia M. Silva, Maria Goreti R. Vale, Isabel C. F. Damin, Bernhard Welz, Fábio G. Lepri, Daniel L. G. Borges, Alessandra F. Silva, Nedio Oleszczuk, Uwe Heitmann

Sessão: Poster

Local: Parati, RJ

Data: 01-06 de agosto de 2004

7- 8th Rio Symposium On Atomic Spectrometry

Título: Stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using palladium modifier and high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry

Autoria: Maria Goreti R. Vale, Bernhard Welz, Márcia M. Silva, Fábio G. Lepri, Isabel C. F. Damin, Walter N. L. Dos Santos, Uwe Heitmann

Sessão: Oral

Local: Parati, RJ

Data: 01-06 de agosto de 2004

8- Colloquium Analytische Atomspektroskopie-Canas 05

Título: Speciation analysis of volatile nickel and vanadium porphyrins in crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry

Autoria: Bernhard Welz, Fábio G. Lepri, Daniel L G.Borges, Alessandra F. Silva, Maria Goreti R. Vale, Isabel C. F. Damin, Márcia M. Silva, Uwe Heitmann

Sessão: Oral

Local: Alemanha

Data: 01-10 de março de 2005

7.2 Artigos completos publicados em periódicos

- 1- **Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry**

Autoria: Maria Goreti R. Vale, Isabel C. F. Damin, Aline Klassen, Márcia M. Silva, B. Welz, Alessandra F. Silva, Fábio G. Lepri, Daniel L. G. Borges, Uwe Heitmann

Microchemical journal. **2004**, 77, 131-140.

- 2- **Artigo submetido**

Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry.

Autoria: Isabel C.F. Damin, Maria Goreti R. Vale, Márcia M. Silva, Bernhard Welz, Fábio G. Lepri, Walter N.L. dos Santos, Sérgio L.C. Ferreira

Journal of Analytical Atomic Spectrometry

Código de submissão: B508099A

Data de submissão: 08 de junho de 2005