

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**INSTITUTO DE QUÍMICA**

**Programa de Pós-Graduação em Química**

**MACIEL SANTOS LUZ**

**Elementos traço em óleo cru: determinação total e  
estudo de especificação**

Versão corrigida da Tese conforme Resolução CoPGr 5890  
O original se encontra disponível na Secretaria de Pós-Graduação do IQ-USP

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

29/11/2013

MACIEL SANTOS LUZ

**Elementos traço em óleo cru: determinação total e  
estudo de especificação**

*Tese apresentada ao Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo para obtenção do  
Título de Doutor em Ciências (Química)*

*Orientador: Prof. Dr. Pedro Vitoriano de Oliveira*

São Paulo

2013





*À minha esposa Nete, meus pais Valter e Lia, e irmãos Mauricio e Alan, por todo o carinho, apoio e incentivo.*

*Dedico*

## **AGRADECIMENTOS**

Meus sinceros agradecimentos a todos que, de alguma maneira, contribuíram para a realização deste trabalho, em especial:

À Jeová, meu Deus, a quem devo a minha vida e tudo que tenho. Por toda a força me dada, especialmente durante a pós-graduação. Nos momentos mais difíceis senti a Sua força, Seu apoio e Seu amor. Por tudo isso eu sou lhe grato. Muito obrigado meu Deus.

Ao Professor Pedro Vitoriano de Oliveira, pela orientação, incentivo, apoio e amizade. Sua orientação foi muito além deste trabalho, contribuindo em muito para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

À minha amada esposa Nete, pelo amor e compreensão. Mesmo sem entender e concordar com o meu desejo de estudar me dividiu com os estudos ao longo dos anos que estamos juntos. Seu apoio foi muito importante durante todos esses anos.

Aos meus amados pais Valter e Lia, por todo amor, carinho e apoio, por estarem sempre presentes na minha vida, me incentivando e apoiando a cada dia. Por compreenderem a minha ausência, por orarem por mim e terem feito o homem que sou. Sem vocês eu não teria chegado até aqui.

Aos meus amados irmãos Mauricio e Alan, pelo apoio, amizade, conversas e risos. Por apoiarem tão bem os nossos pais, suprimindo a minha ausência durante esses anos.

Às minhas cunhadas Aline e Telma, pelo carinho, apoio e incentivo.

Aos meus avós paternos, Onésimo e Izabel (em memória), e maternos, Antônio e Francisca (lazinha), pelo amor, carinho e atenção.

A todos os tios, tias, primos e primas, pelo apoio, incentivo e orgulho que demonstram em me ter como sobrinho ou primo. Os nomes de cada um não são mencionados devido ao grande número, mas todos me ajudaram, direta ou indiretamente, a chegar onde estou.

Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo (IQ-USP), pela oportunidade e infraestrutura oferecida para a realização de minha graduação e doutoramento.

A todos os professores do IQ-USP, pelos ensinamentos, especialmente aos Professores Dr<sup>a</sup> Cassiana Seimi Nomura e Dr. Lúcio Angnes, por colaborem com este trabalho durante a defesa de qualificação.

A todos os que fazem ou fizeram parte da família GAPE (Grupo de Análises e Pesquisas em Espectrometria), Alexandre Fioroto, Alexandre Souza, Angerson, Cassiana, Carla, Daniel, Diego, Fábio, Flávio, Gislayne, Guilherme, Juliana, Karina, Leandro, Luciana, Luiza, Maria, Mariana, Pedro, Priscila, Raquel, Rodrigo, Valeska e Vivian, pelo companheirismo, conversas e risos.

A Samara e Sidney, pelo companheirismo, conversas e risos.

Ao falecido Professor Dr. Paschoal Senise, pelas palavras de encorajamento escritas nas avaliações dos meus seminários.

Aos professores Dr. Érico Flores (UFMS) e Dr. Joaquim Nóbrega (UFSCar), pela atenção e crítica dada aos meus trabalhos durante os nossos encontros científicos. O apoio e incentivo de vocês me encorajaram a trabalhar cada dia mais.

Aos pós-graduandos do IQ-USP que, de uma maneira ou outra, me ajudaram, seja nas aulas, na pesquisa ou nas conversas e risos nos corredores do IQ-USP.

Aos funcionários do IQ-USP, em especial aos técnicos da graduação Daniel e Natanael, a Fernanda da Diretoria, Silvia e Marlene da secretaria da Química, Cibele, Marcelo, Milton e Paulo da Secretaria da Pós-Graduação, pela ajuda e apoio.

Aos valiosos irmãos e amigos da Associação Cristã das Testemunhas de Jeová, por todo o amor, apoio e conforto nas horas difíceis, em especial aos irmãos Gioavana (Vaninha), Josias, Josiel, Edson, Willian Novaes, Cláudio e Fernando.

Aos amigos Mauricio (MOL), Sabrina e Daiane, pelo carinho e apoio me dado desde a graduação.

Ao amigo Ederson e, sua esposa Joelma, pelo carinho e amizade demonstrados ao longo desses anos. Mesmo à distância senti o apoio de vocês.

Ao Renato Bovo, pela amizade e fornecimento das amostras de óleo cru e aos professores do IQ-USP Dr. Gialuca Camillo Azzelini, Dr. Koiti Araki e Dr. Lúcio Angnes pelo fornecimento dos padrões de metaloporfirinas.

Aos professores membros da banca, pelas gentis palavras ditas durante a etapa de arguição e por todas as excelentes contribuições dadas.

Aos colegas professores do curso de Farmácia das Faculdades Oswaldo Cruz, pelo apoio e incentivo, especialmente à Prof.<sup>a</sup> Marisa Veiga e Prof. José Luiz.

Aos colegas do LPM/CTMM do IPT pelo apoio na parte final deste trabalho.

À CAPES pela bolsa concedida e ao INCTAA (Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas) pelo apoio financeiro ao projeto.



*“Um pouco de ciência nos afasta de Deus. Muito, nos aproxima.”*

*Louis Pasteur*

## RESUMO

Luz, M.S. **Elementos traço em óleo cru: determinação total e estudo de especiação**. 2013. 154p. Tese - Programa de Pós-Graduação em Ciências (Química). Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O objetivo desta pesquisa foi o desenvolvimento de métodos para: determinação simultânea de Cr/Fe/Ni/V em óleo cru; determinação simultânea de Co/Cu/Pb/Se em óleo cru, gasolina e diesel; determinação monoelementar de Si em óleo cru, gasolina e diesel; e determinação de espécies porfirínicas de Fe/Ni/V em óleo cru, utilizando ultracentrifugação e extração em ponto nuvem, por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e detecção simultânea (SIMAAS). Foram estudadas as condições de preparo das amostras por emulsão, empregando Triton X-100<sup>®</sup> como surfactante e hexano ou clorofórmio como solventes diluentes do óleo cru. Nas melhores condições, as emulsões foram preparadas em 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> com o óleo cru previamente diluído com 125 µL de hexano (nos métodos para as determinações totais dos elementos) ou diluído com 400 µL de clorofórmio (no método para a determinação das espécies porfirínicas). No método envolvendo a determinação simultânea total de Cr/Fe/Ni/V não foi utilizada agitação ultrassônica devido à pequena massa de óleo necessária (50 mg) para análise. Por outro lado, a agitação ultrassônica foi essencial para possibilitar a estabilização de maiores massas de óleo cru (200 mg e 400 mg) na emulsão. A estabilidade da emulsão só foi melhorada com agitação ultrassônica, antes da etapa de diluição com água. Nessa condição, foi possível obter emulsões estáveis com 200 mg ou 400 mg de óleo cru, por 30 min ou mais de 8 h, respectivamente. O programa de aquecimento do forno de grafite foi avaliado em cada caso, com e sem uso de diferentes modificadores químicos (Pd e Mg), especialmente nos métodos de determinação simultânea, em que foi necessário adotar condições de compromisso. Para a determinação monoelementar de Si foi verificada melhora nos parâmetros analíticos (sensibilidade e repetibilidade) com o uso de NbC como modificador permanente combinado com 20 µg de Pd como modificador químico co-injetado. Os LODs estimados para Cr (0,07 µg g<sup>-1</sup>), Fe (2,15 µg g<sup>-1</sup>), Ni (1,25 µg g<sup>-1</sup>), V (1,25 µg g<sup>-1</sup>), Co (0,02 µg g<sup>-1</sup>), Cu (0,03 µg g<sup>-1</sup>), Pb (0,04 µg g<sup>-1</sup>), Se (0,11 µg g<sup>-1</sup>) e Si (0,16 µg g<sup>-1</sup>) foram suficientemente baixos para permitir as determinações dos elementos com boas precisão e exatidão. Análises de materiais de referência forneceram resultados a um nível de confiança de 95%, quando aplicado o teste *t* de Student. O fracionamento de porfirinas de Fe/Ni/V foi feito em emulsão de óleo cru combinando com a extração por ponto nuvem (CPE) e ultracentrifugação. Nesse estudo, foi verificada a necessidade do uso de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl para extração dos elementos associados a espécies organometálicas não porfirínicas. Após a ultracentrifugação da emulsão de óleo cru, os alcatenos e material particulado foram separados e no sobrenadante permaneceram espécies inorgânicas, compostos organometálicos leves e porfirinas de Fe, Ni e V. Após CPE de outra emulsão de óleo cru permaneceram na fase aquosa espécies inorgânicas e composto organometálicos leves. As concentrações das porfirinas de Fe, Ni e V foram determinadas após a subtração dos resultados obtidos no primeiro (ultracentrifugação) e segundo (CPE) procedimentos.

**Palavras-chave:** (óleo cru, gasolina, diesel, emulsão, determinação simultânea, SIMAAS)

## ABSTRACT

Luz, M.S. **Trace elements in crude oil: total determination and speciation study.** 2013. 154p. PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

The objective of this research was the methods development for: simultaneous determination of Cr/Fe/Ni/V in crude oil; simultaneous determination of Co/Cu/Pb/Se in crude oil, gasoline and diesel; determination of Si in crude oil, gasoline and diesel; and determination of porphyrin species of Fe/Ni/V in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry with simultaneous detection (SIMAAS). It was studied the conditions for the emulsion sample preparation, employing Triton X-100<sup>®</sup> as surfactant and hexane or chloroform as diluent of the crude oil. Under the best conditions, the emulsions were prepared in 6% (m v<sup>-1</sup>) of Triton X-100<sup>®</sup> with crude oil previously diluted with 125 µl of hexane (in methods for total determination of elements) or diluted with 400 µl of chloroform (in the method for determination of porphyrin species). In the method for the simultaneous determination of Cr/Fe/Ni/V it was not necessary to use ultrasonic agitation due to the small mass of oil needed (50 mg) for analysis. On the other hand, ultrasonic agitation was essential to enable the stabilization of larger masses of crude oil (200 mg and 400 mg) in emulsion. The emulsion stability was improved with ultrasonic agitation, before dilution step with water. In this condition, it was possible to obtain stable emulsions with 200 mg or 400 mg of crude oil, for 30 min or more than 8 h, respectively. The heating program of graphite furnace was evaluated in each case, with and without use of different chemical modifiers (Pd and Mg), especially in the methods for simultaneous determination, in which was necessary to adopt compromise conditions. For Si determination, was verified significant improvement in analytical parameters (sensitivity and repeatability) with the use of NbC as permanent modifier, combined with co-injected 20 µg of Pd as chemical modifier. The LODs estimated for Cr (0.07 µg g<sup>-1</sup>), Fe (2.15 µg g<sup>-1</sup>), Ni (1.25 µg g<sup>-1</sup>), V (1.25 µg g<sup>-1</sup>), Co (0.03 µg g<sup>-1</sup>), Cu (0.03 µg g<sup>-1</sup>), Pb (0.04 µg g<sup>-1</sup>), Se (0.11 µg g<sup>-1</sup>) and Si (0.16 µg g<sup>-1</sup>) were low enough to allow measurements of the elements with great precision and accuracy. Analysis of reference materials provided results at confidence level of 95%, when applied to the Student's t-test. The Porphyrin fractionation of Fe/Ni/V was done on crude oil emulsion by combining cloud point extraction (CPE) and ultracentrifugation. In this method, 0.1 mol L<sup>-1</sup> of HCl must be used for extraction of elements associated with the organometallic species different of porphyrins. After the ultracentrifugation of crude oil emulsion, asfalthene and particulate matter were separated and in the supernatant remained inorganic species, organometallic compounds and porphyrins of Fe, Ni and V. After CPE of another emulsion of crude oil, remained in the aqueous phase only the inorganic and organometallic compound species. The porphyrin concentrations of Fe, Ni and V were determined after the subtraction of the results obtained in the supernatant from the first (centrifugation) and second (CPE) procedures.

**Keywords:** (crude oil, gasoline, diesel, emulsion, simultaneous determination, SIMAAS)

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

**°API** – Escala hidrométrica criada por, *American Petroleum Institute*

**BSW** – Sedimento básico e água, *Basic Sediments and Water*

**CMC** – Concentração Micelar Crítica

**CPE** – Extração por Ponto Nuvem, *Cloud Point Extraction*

**CRM** – Material de referência certificado, *Certified Reference Material*

**CVAFS** – Espectrometria de fluorescência atômica com vapor frio, *Cold Vapour Atomic Fluorescence Spectroscopy*

**DAD** – Detector de arranjo de diodos, *Diode Array Detector*

**DPEP** – Deoxofiloeritroetioporfirina, *Deoxophylleoerythroetioporphyrin*

**EDL** – Lâmpada de descarga sem eletrodos, *Electrodeless Discharge Lamp*

**EDS** – Espectrometria de energia dispersiva, *Energy Dispersive Spectrometry*

**ESI** – Ionização por eletrospray, *Electrospray Ionization*

**FE SEM** – Microscopia eletrônica de varredura com fonte de emissão de campo, *Field Emission Scanning Electron Microscopy*

**FeCITPP** – Tetrafenil porfirina de cloreto de ferro, *Iron Chloride Tetraphenyl Porphyrin*

**FT-ICR/MS** – Espectrometria de massas por ressonância ciclôtrônica de íons e transformada de Fourier, *Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry*

**GC** – Cromatografia gasosa, *Gas Chromatography*

**GF AAS** – Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

**HCL** – Lâmpada de catodo oco, *Hollow Cathode Lamp*

**HPLC** – Cromatografia líquida de alta eficiência, *High Performance Liquid Chromatography*

**HR-CS GF AAS** – Espectrometria de absorção atômica com forno de grafite de alta resolução com fonte contínua, *High-Resolution Continuum-Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

**ICP-MS** – Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado, *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

**ICP OES** – Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, *Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry*

**IUPAC** – União Internacional de Química Pura e Aplicada, *International Union of Pure and Applied Chemistry*

**LC** – Cromatografia líquida, *Liquid Chromatography*

**LOD** – Limite de detecção, *Limit of Detection*

**LOQ** – Limite de quantificação, *Limit of Quantitation*

**$m_0$**  – massa característica – *Characteristic Mass*

**MIC** – Combustão induzida por micro-ondas, *Microwave-Induced Combustion*

**MS** – Espectrometria de massas, *Mass Spectrometry*

**NiOEP** – Octaetil porfirina de níquel, *Nickel Octaethyl Porphyrin*

**NIST** – Instituto Nacional de Padrões e Tecnologia, *National Institute of Standard and Technology*

**NiTPP** – Tetrafenil porfirina de níquel, *Nickel Tetraphenyl Porphyrin*

**NP** – Fase normal, *Normal Phase*

**OPC** – Controle óptico de pressão, *Optical Pressure Control*

**PDMS** – polidimetilsiloxano

**RSD** – Desvio padrão relativo, *Relative Standard Deviation*

**SARA** – Saturados, Aromáticos, Resinas e Asfaltenos

**SEC** – Cromatografia de exclusão por tamanho, *Size Exclusion Chromatography*

**SIMAAS** – Espectrometria de absorção atômica simultânea, *Simultaneous Atomic Absorption Spectrometry*

**SRM** – Material de referência certificado, *Standard Reference Material*

**STPF** – Forno com Plataforma e Temperatura Estabilizada, *Stabilized Temperature Platform Furnace*

**TPP** – Tetrafenil porfirinal, *Tetraphenyl Porphyrin*

**UV / Vis** – Ultravioleta / Visível

**VOOEP** – Octaetil porfirina de óxido de vanádio, *Vanadium Oxide Octaethyl Porphyrin*

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- Figura 1.** Estrutura geral de uma porfirina genérica (A) e de petroporfirinas (B e C) 26
- Figura 2.** Estrutura das espécies organometálicas: Heme (A) e clorofila (B-D) .....27
- Figura 3.** Estrutura geral de petroporfirinas: Etioporfirina (A) e DPEP (B).....28
- Figura 4.** Estruturas dos padrões de metaloporfirinas: A: NiOEP, B: NiTPP, C: VOOEP e D: FeCITPP .....57
- Figura 5.** Fotografias de emulsões com 100 mg de óleo cru, 2% ( $v v^{-1}$ ) de hexano e diferentes concentrações de Triton X-100<sup>®</sup>: (A) t = 0 min e (B) t = 30 min..... 73
- Figura 6.** Fotografias de emulsões com 100 mg de óleo cru, 6% ( $m v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> e diferentes concentrações de hexano: 0; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8 e 10% ( $v v^{-1}$ ): (A) t = 0 min. e (B) t = 30 min ..... 75
- Figura 7.** Sinais de absorvância dos elementos para emulsões preparadas com diferentes massas de SRM 1634c em 0,5% ( $v v^{-1}$ ) de hexano e 6% ( $m v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup>..... 76
- Figura 8.** Análise da superfície da plataforma de grafite sem (A) e com (A) NbC por SEM e EDS. Condição de operação: tensão de aceleração: 15,0 kV e Ampliação: 5000X..... 81
- Figura 9.** Avaliação do efeito memória para Cr, Fe, Ni e V em tubo de grafite não modificado (A) e modificado com NbC (B), onde o ciclo 0 corresponde a análise da emulsão do óleo (SRM 1634c) e os demais ciclos a queimas com o tubo vazio ..... 83
- Figura 10.** Emulsões preparadas com diferentes massas de óleo cru em 0,5% ( $v v^{-1}$ ) de hexano e 6% ( $m v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup>. A: t = 2 min, B: t = 2 h e C: t = 5h..... 89
- Figura 11.** Emulsões contendo 400 mg de (A) óleo cru, (B) gasolina, (C) óleo diesel e (D) SRM 1634 em 0,5% ( $v v^{-1}$ ) de hexano (A e D) e 6% ( $m v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup>..90

**Figura 12.** Curva de temperatura de pirólise e atomização para Co, Cu, Pb e Se na presença de 20 µg de Pd: (■) emulsão com 200 mg de óleo cru; (●) solução de 10 µg L<sup>-1</sup> de cada analito ..... 91

**Figura 13.** Sinais de absorbância (—) e de fundo (.....) para Si na plataforma de grafite sem (A) e com a NbC (B): (A1 e B1) 100 µg L<sup>-1</sup> de Si em água; (A2 e B2) 100 µg L<sup>-1</sup> de Si em água com 20 µg de Pd, (A3 e B3) 100 µg L<sup>-1</sup> de Si em 0,5% (v v<sup>-1</sup>) hexano + 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> com 20 µg de Pd e (A4 e B4 ) 200 mg de óleo cru em 0,5% (v v<sup>-1</sup>) de hexano + 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> com 20 µg de Pd .... 104

**Figura 14.** Sinais de absorbância de 50 medidas consecutivas de 300 µg L<sup>-1</sup> de Si em 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> em presença de 20 µg de Pd como modificador químico co-injetado ..... 105

**Figura 15.** Emulsão contendo 200 mg de óleo cru antes (A) e depois (B) da CPE: (1) fase rica em óleo, (2) fase aquosa contendo Triton X-100<sup>®</sup> abaixo da CMC e (3) fase rica em Triton X-100<sup>®</sup> ..... 111

**Figura 16.** Emulsões, após a separação das fases por CPE, preparadas com 200 mg de óleo cru, 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> e diferentes volumes de clorofórmio: A = 100 µL; B = 200 µL; C = 300 µL; D = 400 µL; E = 500 µL e F = 600 µL ..... 116

**Figura 17.** Emulsão de óleo cru antes (A) e após (B) 15 min de ultracentrifugação 118

**Figura 18.** Emulsões para fracionamento do óleo cru: total (A); após ultracentrifugação (B), sendo (F1) = inorgânicos solúveis + organometálicos leves solúveis + metaloporfirinas; (F2) = orgânicos pesados + particulados; e após CPE (C), sendo (F3) = inorgânicos solúveis + elementos fracamente ligados aos orgânicos e (F4) = metais fortemente ligados aos orgânicos + orgânicos pesados + particulados + metaloporfirinas ..... 121

**Figura 19.** Influência da centrifugação a 1000 rpm sobre a separação das fases após CPE ..... 122

**Figura 20.** Coluna cromatográfica em diferentes tempos do fracionamento do óleo cru. A = 0 h; B = 1 h; C = 2 h e D = 3,5 h ..... 125



- Figura 21.** Frações do óleo cru obtidas após precipitação com n-heptano (A) e separação cromatográfica (B = Fração 1, C = Fração 2 e D = Fração 3) (SARA) .. 126
- Figura 22.** Espectros UV-Vis de metaloporfirinas de Fe, Ni e V (~10 mg L<sup>-1</sup>) dissolvidas em clorofórmio ..... 128
- Figura 23.** Separação cromatográfica (HPLC) de solução padrão contendo 50 mg L<sup>-1</sup> de FeCITPP, 5 mg L<sup>-1</sup> de NiOEP, 5 mg L<sup>-1</sup> de NiTPP e 5 mg L<sup>-1</sup> VOOEP em clorofórmio..... 129
- Figura 24.** Pré-concentração de porfirinas de Fe, Ni e V em clorofórmio empregando-se extração líquido-líquido. A: fase aquosa da emulsão após ultracentrifugação; B: fase aquosa da emulsão após ultracentrifugação com adição de 2 mL de clorofórmio e C: condição B após agitação manual..... 130
- Figura 25.** Cromatograma do sobrenadante da emulsão do óleo cru após ultracentrifugação e LLE, com perfil de detecção molecular (UV-vis) e elementar (SIMAAS). Para melhor visualização os sinais de absorbância de V foram multiplicado por 40X..... 131

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.</b> Parâmetros instrumentais do SIMAA-6000® .....	53
<b>Tabela 2.</b> Programa de aquecimento para a modificação da plataforma integrada com NbC .....	62
<b>Tabela 3.</b> Programa de aquecimento do forno de micro-ondas .....	64
<b>Tabela 4.</b> Programa de aquecimento do forno de grafite para determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V em óleo cru.....	78
<b>Tabela 5.</b> Influência de NbC na sensibilidade de Cr, Fe, Ni e V .....	82
<b>Tabela 6</b> Parâmetros analíticos do método proposto para determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V em óleo cru .....	85
<b>Tabela 7.</b> Resultados da determinação de Cr, Fe Ni e V no SRM 1634c .....	85
<b>Tabela 8.</b> Resultados das determinações de Cr, Fe, Ni e V nas amostras de óleo cru sem (C1) e com dessalgação (C2).....	86
<b>Tabela 9.</b> Otimização das etapas de secagem e pirólise do programa de aquecimento do forno de grafite.....	94
<b>Tabela 10.</b> Programa de aquecimento do forno de grafite para determinação simultânea de Co, Cu, Pb e Se em óleo cru.....	95
<b>Tabela 11.</b> Parâmetros analíticos do método.....	96
<b>Tabela 12.</b> Resultados da análise do Material de Referência Certificado e teste de adição e recuperação para Cu e Pb.....	96
<b>Tabela 13.</b> Resultados das análises das amostras de óleo cru (O1-O6), gasolina (G1-G4) e diesel (D1-D3). n = 3, média ± desvio padrão .....	98
<b>Tabela 14.</b> Programa de aquecimento do forno de grafite para determinação monoelementar de Si .....	100

<b>Tabela 15.</b> Parâmetros analíticos para determinação de Si .....	106
<b>Tabela 16.</b> Determinação de Si em padrão à base de óleo e óleo cru usando emulsão e digestão como preparo de amostra .....	108
<b>Tabela 17.</b> Determinação de Si nas amostras de óleo cru (O1-O5), gasolina (G1-G4) e diesel (D1-D3) .....	109
<b>Tabela 18.</b> Resultados das determinações dos elementos na fração aquosa após CPE de emulsões sem e com adições de padrões à base de óleo e aquosa (A=óleo cru; B=solução de referência à base de óleo e C=solução de referência aquosa ..	112
<b>Tabela 19.</b> Determinação de Fe, Ni e V, em $\mu\text{g L}^{-1}$ , na fase aquosa após CPE de padrões à base de óleo (não porfirínicos) em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl.....	114
<b>Tabela 20.</b> Determinação de Fe, Ni e V, em $\mu\text{g L}^{-1}$ , na emulsão dos padrões de metaloporfirinas antes e após CPE em meio de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HCl.....	114
<b>Tabela 21.</b> Determinação de Fe, Ni e V em soluções de referência e emulsão de óleo cru, sem e com adição, antes e após ultracentrifugação.....	119
<b>Tabela 22.</b> Determinação de Fe, Ni e V na fração pesada do óleo cru.....	124
<b>Tabela 23.</b> Concentrações de Fe, Ni e V determinadas nas frações obtidas após separação pelo método S.A.R.A. em relação a concentração total .....	127
<b>Tabela 24.</b> Determinação de porfirinas de Ni em óleo cru empregando o método proposto ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).....	134
<b>Tabela 25.</b> Determinação de porfirinas de V em óleo cru empregando o método proposto ( $\mu\text{g L}^{-1}$ ).....	134

# SUMÁRIO

<b>1.1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>21</b>
1.1. Elementos metálicos e metaloides em óleo cru .....	23
1.2. Porfirinas e petroporfirinas .....	26
1.3. Métodos para determinações de elementos em petróleo e seus derivados ..	29
1.3.1. Aspectos gerais para o preparo de amostras de produtos petroquímicos baseados em extração, digestão e combustão.....	32
1.3.2. Aspectos gerais para o preparo de amostras de produtos petroquímicos baseados em diluição, emulsão e ponto nuvem .....	36
1.4. Métodos de análise de especificação e fracionamento elementar em óleo cru e derivados .....	41
<b>2. OBJETIVO</b> .....	<b>51</b>
<b>3. EXPERIMENTAL</b> .....	<b>52</b>
3.1. Instrumentação .....	52
3.2. Materiais e reagentes.....	55
3.3. Amostras .....	58
3.4. Procedimento .....	58
3.4.1. Desenvolvimento dos métodos para determinações totais dos elementos por SIMAAS com amostragem de emulsão .....	58
3.4.1.1. Preparo de amostra .....	58
3.4.1.2. Otimização dos programas de aquecimento do forno de grafite.....	59
3.4.1.3. Avaliação dos parâmetros analíticos dos métodos propostos .....	62
3.4.2. Desenvolvimento de método para fracionamento e determinações de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru.....	64
3.4.2.1. Preparo de amostra .....	64
3.4.2.2. Separação de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru usando extração por ponto nuvem.....	65
3.4.2.3. Influência da acidez na extração das espécies inorgânicas e organometálicas (não porfirínicas).....	66
3.4.2.4. Influência de clorofórmio na separação das fases.....	67
3.4.2.5. Separação por ultracentrifugação para determinação de metaloporfirinas .....	67
3.4.3. Separação de componentes do óleo cru por cromatografia líquida clássica .....	68
3.4.4. Separação por cromatografia líquida de alta eficiência .....	69
3.4.5. Determinação de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru .....	70

<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>72</b>
4.1. Método para a determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V em óleo cru.....	72
4.1.1. Preparo de amostra .....	72
4.1.2. Otimização do programa de aquecimento do forno de grafite .....	77
4.1.3. Avaliação dos parâmetros analíticos .....	84
4.1.4. Análise das amostras.....	86
4.2. Método para a determinação simultânea de Co, Cu, Pb e Se em óleo cru, gasolina e diesel .....	87
4.2.1. Preparo de amostra .....	87
4.2.2. Otimização do programa de aquecimento do forno de grafite .....	90
4.2.3. Avaliação dos parâmetros analíticos .....	95
4.2.4. . Análise das amostras.....	97
4.3. Método para a determinação monoelementar de Si em óleo cru, gasolina e diesel.....	99
4.3.1. Otimização do programa de aquecimento do forno de grafite .....	99
4.3.1.1. Avaliação da plataforma de grafite modificada com NbC .....	102
4.3.2. Avaliação dos parâmetros analíticos .....	106
4.3.3. Análise das amostras.....	108
4.4. Método para determinação de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru .....	109
4.4.1. Separação de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru usando extração por ponto nuvem .....	109
4.4.1.1. Influência da acidez na extração das espécies inorgânicas e organometálicas (porfirínicas e não porfirínicas) .....	113
4.4.1.2. Influência de clorofórmio na separação das fases.....	115
4.4.2. Influência da ultracentrifugação na separação da fase pesada e material particulado .....	116
4.4.3. Determinação indireta de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru empregando CPE e ultracentrifugação .....	120
4.4.4. Uso do método SARA para confirmação do método proposto.....	123
4.4.4.1. Separação das metaloporfirinas por RP-HPLC .....	127
4.4.5. Análise das amostras.....	132
<b>5. CONCLUSÃO .....</b>	<b>135</b>
<b>6. REFERÊNCIAS.....</b>	<b>138</b>

## 1. INTRODUÇÃO

A palavra petróleo é derivada do latim *petroleum* (petrus e oleum) com significado literal “pedra de óleo”, que se refere aos hidrocarbonetos encontrados em rochas sedimentares. O termo “óleo cru” tem sido utilizado para descrever o petróleo encontrado na forma *in natura* e para diferenciá-lo do óleo refinado. O óleo cru é uma emulsão do tipo água em óleo, precursor de matéria prima para combustíveis, lubrificantes, solventes, plásticos, borrachas sintéticas, sabões, detergentes, tintas, medicamentos, inseticidas, fertilizantes, entre outros. Assim, o óleo cru é considerado o mais importante produto de todo o mercado internacional que faz parte do dia-a-dia da sociedade moderna (REYNOLDS, 1998; SPEIGHT, 2002; DITTERT, 2009; SOUZA, 2007a).

A teoria mais aceita para explicar a origem do óleo cru diz que o mesmo foi formado ao longo de milhões de anos, a partir do depósito de detritos de erosão e de organismos mortos (animais e vegetais) sob altas pressões e temperaturas, associado à ação de bactérias anaeróbicas em meio de pouca oxigenação (CRUZ, 2003). Deste modo, o óleo cru é uma mistura complexa de compostos majoritariamente orgânicos, com diferentes massas moleculares, que podem variar desde  $16 \text{ g mol}^{-1}$  até  $2000 \text{ g mol}^{-1}$  e temperaturas de ebulição de  $-160^\circ\text{C}$  até  $1100^\circ\text{C}$ , a pressão ambiente (MELLO, 2007).

Em geral, o óleo cru não é uma mistura homogênea, podendo apresentar grandes variações em sua composição, que depende da região, profundidade e idade do poço de onde foi extraído. O conteúdo de hidrocarbonetos pode variar de 50% até 95% (m m<sup>-1</sup>), sendo que as maiores concentrações podem ser encontradas nos óleos denominados mais leves e as menores nos óleos denominados mais

pesados. Além disso, mesmo que o conteúdo total de hidrocarbonetos seja relativamente o mesmo, a concentração de cada classe de hidrocarbonetos pode estar presente em proporções muito diferente (e.g. parafinas de 15-60% m v<sup>-1</sup>, naftenos de 30-60% m v<sup>-1</sup> e aromáticos 3-30% m v<sup>-1</sup>) (ATHAYDE, 2007). Por este motivo, podem ser encontrados óleos com grande variação de cor e viscosidade, variando de castanho claro para preto e de líquido fluídico para material pastoso (SOUZA, 2007).

Entretanto, pelo fato do óleo cru ser constituído predominantemente por carbono e hidrogênio, a sua composição elementar não é alterada significativamente como a de classes de compostos. Por exemplo, não há variação expressiva da composição elementar (carbono e hidrogênio) de um óleo cru pesado com a de um óleo cru leve (e.g. carbono 84-87% m v<sup>-1</sup> e hidrogênio 11-14% m v<sup>-1</sup>). A composição de outros elementos, incluindo metais e metaloides, é encontrada em níveis traço e esses sim podem ter variações significativas (ATHAYDE, 2007).

As diferentes frações do óleo cru são separadas pelo processo de destilação fracionada com base nos diferentes valores de temperaturas de ebulição. Dentre as diversas frações obtidas, destacam-se o óleo diesel, a gasolina e a nafta (LI *et al.*, 2013). O diesel é uma fração composta basicamente de hidrocarbonetos contendo cadeias que variam de 14 a 20 átomos de carbono, com ponto de ebulição na faixa de 170°C. O seu maior uso é como combustível para motores de combustão interna com ignição por compressão, como os de ônibus, caminhões, máquinas de grande porte, entre outros. A gasolina é composta por hidrocarbonetos com cadeias menores, variando de 4 a 12 átomos de carbono, com faixa de ebulição de 30°C a 220°C. A gasolina é predominantemente utilizada como combustível para motores de automóveis a base de combustão interna com ignição por centelha. A sua

formulação complexa é oriunda de diversas correntes de nafta, como a nafta obtida a partir da destilação direta do óleo cru, nafta craqueada e nafta de coque.

A análise química de óleo cru e seus derivados é de fundamental importância para controle dos processos, controle da qualidade dos produtos, para identificação de origem geográfica, para identificação de marcadores etc. Os elementos metálicos e metalóides, presentes naturalmente ou intencionalmente adicionados, têm recebido especial atenção nas análises de óleo cru e derivados, porque, além dos interesses acima mencionados, podem estar presentes em diferentes formas químicas (e.g. livres ou associados formando organometálicos como porfirinas), com diferentes reatividades, requerendo diferentes ações durante o refino e aplicações em geral.

### **1.1. Elementos metálicos e metaloides em óleo cru**

Os elementos traço presentes no óleo cru (metais e metaloides) são naturalmente encontrados dissolvidos na água associada ao óleo, dispersos sob a forma de coloides inorgânicos ou ainda dissolvidos no óleo sob a forma de compostos organometálicos. Dentre estes últimos, podem ser destacados os sais de ácidos naftênicos, agregados de asfaltenos, macromoléculas e metaloporfirinas (CAUMMETTE *et al.*, 2009a; DUYCK *et al.*, 2011). Os elementos traço estão contidos no óleo cru desde concentrações inferiores a  $\mu\text{g kg}^{-1}$  até concentrações superiores a  $\text{mg kg}^{-1}$  (DAMIN, 2009a).

Nas muitas frações do óleo cru, como gasolina, diesel e nafta, também podem ser encontrados metais e metaloides devido aos compostos organometálicos mais voláteis serem transferidos para as frações mais leves durante a destilação. Além



disso, oxidações de partes metálicas de reservatórios, dutos e catalisadores, durante a estocagem e processamento do óleo cru e seus derivados podem ser fontes importantes de contaminações de metais e metaloides, como por exemplo, a introdução de arsênio e antimônio na gasolina devido ao uso de catalisadores para craqueamento (SOUZA, 2007a).

Metais e metaloides também podem ser adicionados ao óleo cru e seus derivados de forma intencional, como aditivos, para melhoria de propriedades físico-químicas dos produtos (CHAVES *et al.*, 2008; REYES; CAMPOS, 2005). Por exemplo, algumas espécies organometálicas de naftenatos ou alquilarilsulfonatos de bário, cobre, cobalto, tungstênio, cromo e ferro são adicionados como catalisadores de combustão em óleos combustíveis leves. Em combustíveis pesados, também são utilizados inibidores de corrosão e antiatrito à base de naftenatos, carbonatos, sulfonatos e cloretos de muitos metais, como magnésio, cálcio, bário e zinco (SYCHRA; LANG; SEBOR, 1981). Aditivos antiespumantes são sempre adicionados ao óleo cru durante a sua extração para aumento da recuperação a partir do reservatório (CHAINET *et al.*, 2012a), pois a agitação do óleo cru em separadores provoca o aparecimento de espumas (bolhas) causadas pela saída de gás. Por sua vez, a presença de espuma nos separadores de fase pode causar problemas operacionais, conduzindo a necessária parada da plataforma para a sua remoção (KELLAND, 2009).

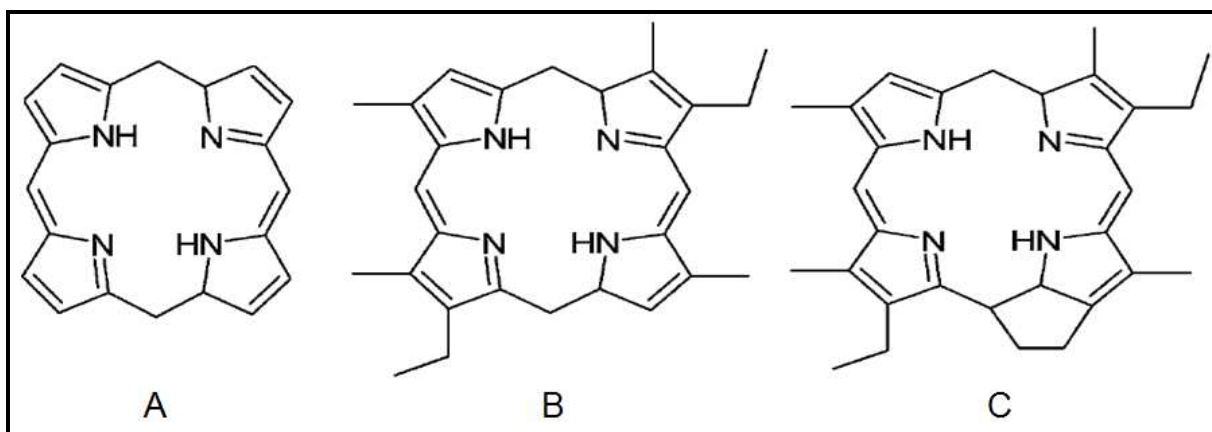
As bolhas no óleo cru são estabilizadas por substâncias com características muito similares aos dos surfactantes, como resinas, asfaltenos e ácidos naftênicos. Os antiespumantes mais utilizados na indústria do petróleo são compostos por oligômeros contendo silício, *e.g.* polidimetilsiloxanos (PDMS) que possuem baixa tensão superficial e grande estabilidade térmica inicial (CHAINET *et al.*, 2012a).

Apesar da relativa alta estabilidade térmica do PDMS (300°C), durante os processos de craqueamento térmico do óleo residual há degradação deste composto, resultando em compostos mistos e voláteis, tais como os siloxanos, ciclosiloxanos e silanos (CHAINET *et al.*, 2012b; VARAPRATH e STUTTS; KOZERSKI, 2006; POHL *et al.*, 2010; CHAINET *et al.*, 2011a; CHAINET *et al.*, 2011b). Desta forma, esses compostos de silício são concentrados nas frações mais leves, gerando problemas graves sob o processo, como a desativação catalítica causada pela sua adsorção sobre a superfície dos catalisadores. Além disso, as frações mais leves contaminadas com silício, quando usadas como combustíveis, podem gerar problemas aos motores automotivos (CHAINET *et al.*, 2011a).

Desta forma, apesar do uso nobre de metais e metaloides como aditivos, alguns deles provocam efeitos negativos sobre os produtos e processos. Por exemplo, alguns metais como cobre, ferro e níquel podem atuar como catalisadores de oxidação no diesel, gasolina, nafta e querosene, acarretando em perdas no desempenho dos combustíveis. Em motores com alta taxa de compressão, a presença de metais e metaloides na gasolina tende a fazer com que esta queime de forma irregular. Em unidades de refino ou de craqueamento catalítico, cobre, ferro, níquel e vanádio agem como envenenadores de catalisadores. Vanádio e níquel são os elementos traço mais avaliados em óleos combustíveis (CHIRINOS; OROPEZA e GONZÁLE, 2013; AYDIN I; AYDIN F e HAMAMCI, 2013; DONATI *et al.*, 2013a; ELLIS *et al.*, 2011; QUADROS *et al.*, 2010). Em geral, vanádio produz efeitos negativos nos revestimentos refratários, superfícies de metal de diversos fornos, caldeiras, motores e turbinas pela formação de vanadatos. As cinzas geradas a partir da combustão dos óleos combustíveis apresentam alto teor de pentóxido de vanádio, que também é um importante agente corrosivo (SOUZA, 2007a; LIN, 2000).

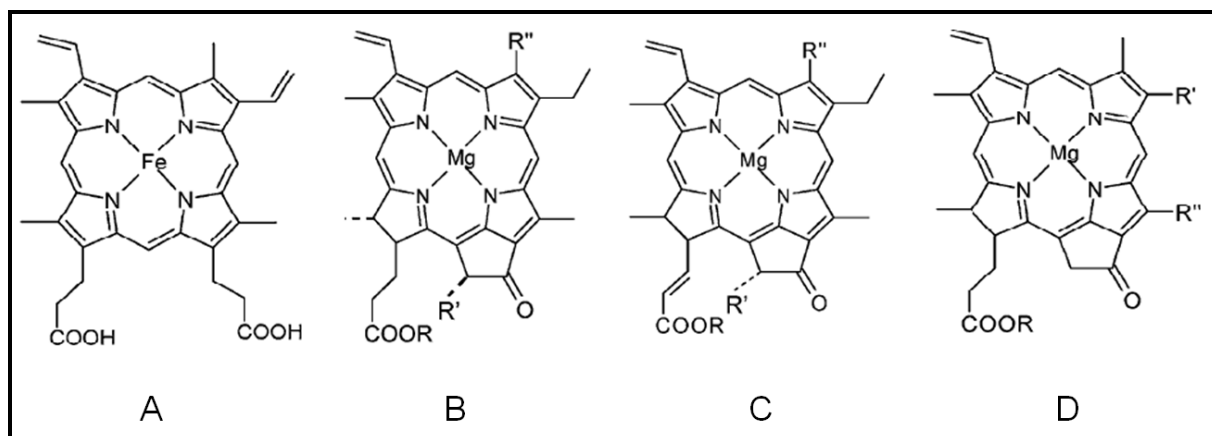
## 1.2. Porfirinas e petroporfirinas

As porfirinas são uma classe de compostos orgânicos que se caracterizam por um macrociclo contendo quatro anéis pirrólicos unidos por ligações de metilenos (XU; QUE; YU, 2005; CAUMMETTE *et al.*, 2009b; DUYCK *et al.*, 2011), conforme mostrado na Figura 1A. As duas principais estruturas genéricas de porfirinas comumente encontradas no petróleo, chamadas de petroporfirinas, são apresentadas na Figura 1B e 1C.



**Figura 1.** Estrutura geral de uma porfirina genérica (A) e de petroporfirinas (B e C).

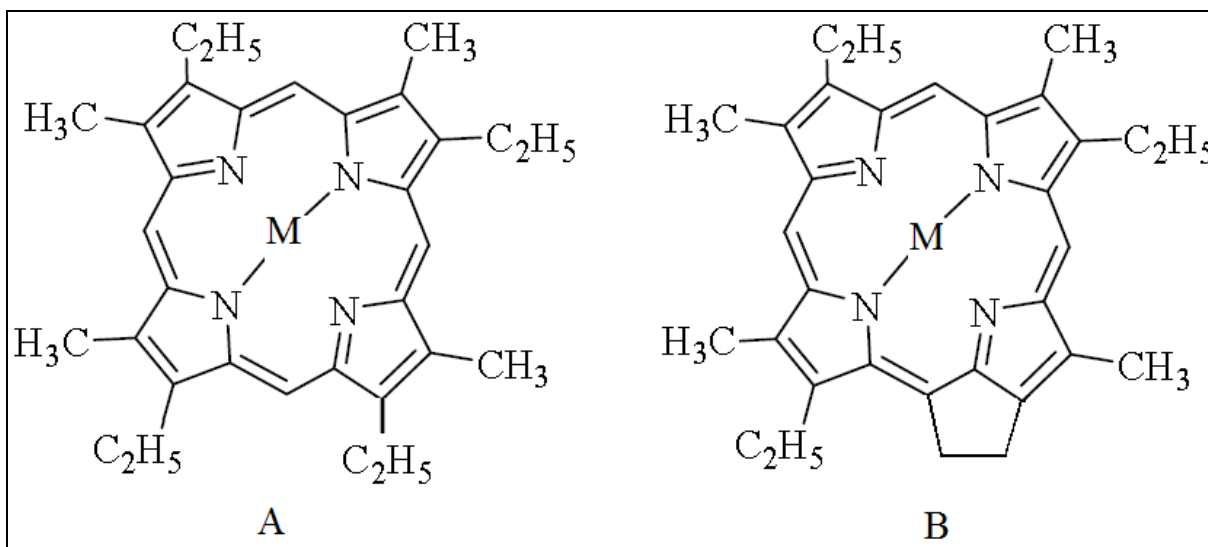
Como podem ser observadas nas Figuras 1 e 2, as porfirinas possuem uma cavidade interna apropriada para acomodar íons metálicos, onde estes são complexados por quatro átomos de nitrogênio formando as chamadas metaloporfirinas. Os representantes mais comuns desta classe de composto são o grupo heme e a clorofila (MOKHTARI; POURABDOLLAH, 2012) (Figura 2).



**Figura 2.** Estrutura das espécies organometálicas: Heme (A) e clorofila (B-D)

A origem das petroporfirinas está relacionada com a degradação de grupos moleculares provenientes de organismos vivos sedimentados, como heme de animais e clorofila de bactérias e vegetais (HUSEBY *et al.*, 1996). Reações de deshidrogenação e descarboxilação e substituição do centro metálico (ferro do grupo heme e magnésio da clorofila) por outros metais como níquel e vanádio ocorreram nas petroporfirinas ao longo do processo de maturação do óleo cru (CAUMMETTE *et al.*, 2009b). Há registro de mais de 50 classes de petroporfirinas (SCHAEFFER *et al.*, 1993), sendo as mais encontradas a etioporfirina e deoxifiloeritroetioporfirina (DPEP) (DECHAINE; GRAY, 2010), conforme representado na Figura 3.

Em geral, as porfirinas fornecem aos metais a elas complexados, características físico-químicas diferentes daquelas apresentadas pelos seus óxidos correspondentes (SILVA *et al.*, 2007). Por exemplo, as porfirinas de Ni e V exibem volatilidade muito superior em comparação com os óxidos de Ni e V. Por este motivo, durante a destilação do óleo cru esses metais se comportam de maneira diferente em relação a outros que não estão sob a forma de metaloporfirina, gerando efeitos negativos sobre os processos e produtos, sobretudo, no craqueamento catalítico da fração pesada do óleo cru.



**Figura 3.** Estrutura geral de petroporfirinas: Etioporfirina (A) e DPEP (B).

O craqueamento catalítico é o processo que consiste da quebra de cadeia carbônica de hidrocarbonetos com alto ponto de ebulição para produzir moléculas menores com baixo ponto de ebulição, especialmente na faixa da gasolina. Desta forma, busca-se, por meio do craqueamento catalítico, a conversão de parte do óleo residual com baixo valor comercial a produtos mais nobres, como a gasolina e a nafta. Geralmente o craqueamento é realizado em elevadas temperaturas na presença de catalisadores.

Um dos grandes problemas enfrentados pelas empresas petrolíferas é a necessidade de constantes trocas dos catalisadores utilizados no craqueamento do óleo residual devido à presença de alguns metais, como Ni e V, que se ligam irreversivelmente à superfície dos catalisadores, fazendo com que estes percam sua atividade catalítica. Assim, Ni e V são conhecidos na indústria do petróleo como envenenadores de catalisadores.

Considerando a alta estabilidade térmica e a relativa baixa volatilidade das metaloporfirinas, é possível concluir que, mesmo que estas estejam presentes no

óleo cru em níveis traço, dentro de um processo contínuo como a destilação fracionada elas são concentradas em algumas frações mais leves (CAUMMETTE *et al.*, 2009b). Portanto, verifica-se que somente o conhecimento da concentração total dos elementos no óleo cru não é suficiente para fornecer informação para tomada de decisão. O conhecimento das formas químicas das espécies se faz necessário, uma vez que são as mesmas que definirão as características físico-químicas dos elementos durante todo o processamento do óleo cru.

### **1.3. Métodos para determinações de elementos em petróleo e seus derivados**

No geral, as amostras são preparadas de acordo com as características da matriz, dos analitos e dos métodos de detecção utilizados. Dentre os vários métodos existentes, a espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) (SOUZA *et al.*, 2006a; SOUZA *et al.*, 2006b; SOUZA *et al.*, 2007a; SOUZA, 2007b; PEREIRA *et al.*, 2009), a espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) (HEILMANN; HEUMANN, 2008; RAHMAN *et al.*, 2010; SOIN *et al.*, 2010) e a espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) (KORN *et al.*, 2007; AUCÉLIO *et al.*, 2007; DUYCK *et al.*, 2007) têm sido os métodos de escolha para as determinações de elementos em óleo cru e muitos dos seus derivados (BUTCHER, 2013).

As técnicas de ICP OES e ICP-MS apresentam como principais características a capacidade de determinação multielementar (simultâneo ou sequencial), amplo intervalo linear e alta sensibilidade (maior para ICP-MS) (LAJUNEN; PERAMAKI, 2004). Contudo, as análises de óleo cru e seus derivados por ICP OES e ICP-MS apresentam dificuldades devido ao plasma ser pouco

tolerante a solventes orgânicos, pois o alto teor de orgânicos provoca instabilidade e, por muitas vezes, extinção do plasma (LIENEMANN *et al.*, 2007, DUYCK *et al.*, 2007). Também, o fato do analito estar presente nas amostras em formas químicas diferentes pode afetar significativamente a sensibilidade do ICP OES.

Sánchez *et al.* (2010) mostraram que a resposta analítica de silício em produtos petroquímicos depende da sua forma química, natureza dos produtos derivados do petróleo e do modelo do sistema de introdução de amostra. Considerando que a maioria dos sistemas de introdução é concebida principalmente para soluções aquosas, a precisão e exatidão dos resultados analíticos nas análises de orgânicos podem ser drasticamente afetadas. Entretanto, fontes de radiofrequência mais robustas e câmaras de nebulização com restrição (*e.g.* ciclônica) ou com sistema de resfriamento (*e.g.* câmara Peltier) permitem a introdução de amostras de óleos diluídas em solventes orgânicos, tais como xileno ou querosene, diretamente no plasma. Obviamente que esse tipo de procedimento pode ser susceptível a erros provocados pela matriz, gerando interferências no transporte e espectrais (RAINONE, 2011).

Para o ICP-MS, esses métodos de introdução direta são mais restritivos porque, além dos efeitos acima mencionados, pode ocorrer a deposição de resíduos carbonáceos no cone de amostragem, prejudicando a introdução de amostra e, conseqüentemente, os resultados analíticos. Em geral, o uso de oxigênio na composição do gás auxiliar e de instrumentos com células de reação e colisão tem minimizado esses efeitos e permitido a introdução direta de óleo para determinações elementares em ICP-MS (AMAIS *et al.*, 2010).

A GF AAS tem sido proposta como um método muito poderoso na determinação de elementos traço em óleo cru e seus derivados. As características

do método, como amostragem discreta com amostrador automático e programa de aquecimento com uso de modificador químico, têm propiciado amostragens diretas de amostras de óleo cru, óleo diesel ou residual, gasolina e nafta para determinações elementares, tanto na forma de soluções aquosas como de emulsões, com grande sucesso (KORN *et al.*, 2007; AUCÉLIO *et al.*, 2007; DUYCK *et al.*, 2007).

No entanto, duas limitações do método que o tornam menos competitivo em relação ao ICP-MS é a baixa frequência analítica, ocasionada pelos longos programas de aquecimento (tipicamente de 1 a 3 min) e o modo convencional de operação monoelementar. Esse inconveniente pode ser parcialmente atenuado com a determinação simultânea empregando espectrômetros de absorção atômica com arranjos de lâmpadas de linhas e detector de estado sólido simultâneo (SIMAAS) (CORREIA; NOMURA; OLIVEIRA, 2003; TSAY; HUANG; TSENG, 2009; SOUZA; OLIVEIRA, 2010; SOUZA *et al.*, 2013), ou com fonte contínua e alta resolução (HR-CS GF AAS) (WELZ *et al.*, 2003; RESANO; GARCIA-RUIZ, 2011; QUADROS *et al.*, 2010; DITTERT, 2009; DITTERT *et al.*, 2010; AMORIM *et al.*, 2007a). Apesar de ainda não conseguir realizar as determinações para um grande número de elementos, o HR-CS GF AAS está se mostrando como uma alternativa viável para determinações simultâneas.

A SIMAAS é uma técnica com capacidade de determinação de até seis elementos simultaneamente. As principais diferenças, em termos instrumentais, em relação a GF AAS convencional, se deve inicialmente a possibilidade do uso de até quatro lâmpadas ao mesmo tempo, seja lâmpadas de catodo oco (HCL) ou lâmpadas de descarga sem eletrodos (EDL). As radiações individuais emitidas por essas lâmpadas são colimadas e direcionadas para o interior do tubo de grafite, por



meio de um arranjo de espelhos chamado “beam combiner”. No interior do tubo, as radiações são parcialmente absorvidas por átomos livres no estado gasoso, depois de atenuadas, as radiações são encaminhadas para um sistema dispersor (policromador Echelle) composto por um prisma e uma grade de difração. Este sistema separa as radiações em duas dimensões e as encaminha para um detector (arranjo de 60 fotodinodos) capaz de quantificar simultaneamente comprimentos de onda da região do visível e ultravioleta (CORREIA; NOMURA; OLIVEIRA, 2003).

A amostra injetada no interior do tubo de grafite é aquecida por meio de um programa de aquecimento apropriado, assim como na GF AAS convencional. Na etapa de secagem os solventes são cuidadosamente evaporados, na etapa de pirólise a matriz é decomposta e os precursores atômicos são formados e na etapa de atomização os analitos são convertidos a átomos livres no estado gasoso para sofrerem os processos de absorção de radiação característica. É importante enfatizar que nas determinações simultâneas o programa de aquecimento utilizado no SIMAAS deve ser o mesmo para todos os analitos, para isso é necessário se estabelecer condições compromissadas para a temperatura de pirólise e atomização, o que implica geralmente em determinações simultâneas de apenas grupos de elementos com comportamento térmico semelhante (CORREIA; NOMURA; OLIVEIRA, 2003).

### **1.3.1. Aspectos gerais para o preparo de amostras de produtos petroquímicos baseados em extração, digestão e combustão**

A extração de elementos metálicos e metaloides a partir de amostras orgânicas com solução ácida têm sido muito utilizada no preparo de amostras

visando à análise de óleos por ICP OES e ICP-MS. Ela é apresentada como um procedimento de preparo simples, com a vantagem de manter na solução aquosa extratora, idealmente, apenas as espécies inorgânicas, reduzindo assim as interferências causadas pela matriz orgânica. A extração ácida assistida por radiação ultrassônica tem sido empregada para aumento da eficiência da extração e diminuição do tempo de preparo (SALEH; BERTO; PADILHA, 2013; RELIC *et al.*, 2013; ASHLEY, 2003).

Essa eficiência é dependente da frequência e amplitude da radiação ultrassônica aplicada, além da temperatura, tensão superficial, pressão de vapor, viscosidade e densidade do líquido (ALI; ABOUL-ENEIN, 2006). A radiação ultrassônica produz cavitação acústica no meio líquido, envolvendo a geração, expansão, oscilação, divisão e implosão de numerosas pequenas bolhas de gás, chamadas de bolhas de cavitação. Como resultado da cavitação das bolhas, temperaturas e pressões extremas são geradas no centro das bolhas colapsadas, resultando em decomposição térmica do soluto (CAPELO; MADURO; VILHENA, 2005). Como consequência desses fenômenos, os analitos presentes na amostra são extraídos para a solução aquosa.

Entre os instrumentos geradores de ultrassom, os mais comumente utilizados são o banho ultrassônico e a sonda ultrassônica. No caso da sonda, a energia acústica transmitida é amplificada (100 vezes maior em relação ao banho de ultrassom) pelo fato da sonda ser introduzida diretamente na amostra (CABAÑERO; MADRID; CÁMARA, 2005)

Usando esta abordagem, ferro, níquel e vanádio foram quantitativamente extraídos de asfalto com ácido nítrico concentrado para solução aquosa e analisada por ICP OES (SOUZA *et al.*, 2007b). As curvas analíticas de calibração

foram preparadas com adição de escândio como padrão interno para corrigir interferência de transporte. Os autores verificaram que, nas condições de trabalho, as extrações por vortex e ultrassom forneceram bons resultados, contudo, este último permitiu o preparo da amostra em menor tempo.

A digestão ácida em forno de micro-ondas e em frasco fechado tem sido o procedimento de preparo de amostra preferido em vários laboratórios de pesquisa e rotina. Algumas vantagens relacionadas ao uso de micro-ondas com frasco fechado se devem a maior eficiência da digestão, menor consumo de reagentes, minimização de contaminação e perdas dos analitos por volatilização (KINGSTON; HASWELL, 1997; KRUG, 2010; MARCHETTI, 2011). Muitos métodos para determinação de elementos traços empregando digestão ácida em fornos de micro-ondas podem ser encontrados na literatura (BETTINELLI *et al.*, 1995; DREYFUS *et al.*, 2007; KORN *et al.*, 2007; MELLO *et al.*, 2012). A maior parte deles recomenda o uso de mistura contendo ácido nítrico concentrado e peróxido de hidrogênio para amostras orgânicas.

O fato da digestão assistida por micro-ondas ser bastante eficiente na eliminação da matriz a torna um método de referência no preparo de amostra (KRUG, 2010). Por este motivo, quando se buscam métodos de preparo de amostra alternativos, muitas vezes a avaliação da exatidão dos resultados é feita por comparação com aqueles obtidos a partir da digestão assistida por micro-ondas (ARANDA *et al.*, 2012; CALDAS *et al.*, 2013; PEREIRA *et al.*, 2010; AMAIS *et al.*, 2013; AMORIM *et al.*, 2007b).

O grande avanço tecnológico tem produzido fornos de micro-ondas que operam com pressões de até 300 bar e temperaturas de 300°C. Praticamente, todos os modelos disponíveis comercialmente contêm frascos com dispositivos de alívio de

pressão para evitar explosões, controle de temperatura e de pressão em tempo real durante todo o programa de digestão. No entanto, a alta pressão gerada durante a digestão de óleos e derivados tem limitado a massa em, no máximo, 500 mg (KINGSTON; HASWELL, 1997; KRUG, 2010; BOTTO, 2003; MELLO *et al.*, 2012).

Essas condições têm proporcionado digeridos de amostras orgânicas com baixos teores de carbono residual. Contudo, devido ao uso de ácidos concentrados, e, conseqüentemente, a alta acidez residual, frequentemente o digerido deve ser altamente diluído antes de introduzido no ICP OES e ICP-MS. Esse procedimento evita interferências de transportes e eventuais processos de corrosões de partes do equipamento, porém com implicação em menor detectabilidade dos analitos.

Nóbrega *et al.* (2012) fizeram uso de ácido diluído para digestão de amostras orgânicas por forno micro-ondas. Foram efetuadas digestões de amostras de polímeros, biodiesel, óleo lubrificante, entre outras amostras orgânicas. Massa de 500 mg de cada amostra foi digerida com 5 mL de ácido nítrico diluído ( $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ ) e 3 mL de peróxido de hidrogênio concentrado, a  $240^\circ\text{C}$ . Nessas condições, os autores obtiveram digeridos com conteúdo de carbono residual abaixo de 3% ( $\text{m v}^{-1}$ ). A baixa acidez residual permitiu a análise direta dos digeridos sem diluições adicionais, aumentando o poder de detecção do método.

A combustão assistida por micro-ondas (MIC) é um dos últimos avanços no que diz respeito ao preparo de amostra (FLORES *et al.*, 2007; MELLO *et al.*, 2012). É um método bastante limpo, na qual a matriz orgânica entra em combustão na presença de nitrato de amônio e oxigênio pressurizado sob a ação de radiação micro-ondas. As micro-ondas são utilizadas somente para iniciar a combustão, sendo cessadas logo após o início da combustão. O maior tempo do programa se deve ao processo de resfriamento do sistema e condensação dos analitos em uma

solução absorvedora (FLORES *et al.*, 2007). A MIC tem permitido a decomposição de amostras de óleo cru leve (PEREIRA *et al.*, 2010), pesado (PEREIRA *et al.*, 2009), residual (MELLO *et al.*, 2009) e outros (ANTES *et al.*, 2010; MORAES *et al.*, 2010).

### **1.3.2. Aspectos gerais para o preparo de amostras de produtos petroquímicos baseados em diluição, emulsão e ponto nuvem**

Outro método de preparo de amostra utilizado para determinações elementares em produtos petroquímicos se baseia na diluição da amostra com solventes orgânicos. Alguns trabalhos têm usado tolueno, xileno, clorofórmio, metanol, propanol e querosene para diluição das amostras de óleo cru e seus derivados (DUYCK *et al.*, 2007). Esse método é bastante simples e rápido, porém com o inconveniente de introduzir no equipamento de análise toda a matriz orgânica da amostra, acarretando, muitas vezes, em acentuados efeitos de matriz e perdas de sensibilidade (CAUMMETTE *et al.*, 2009b). A análise direta de amostras orgânicas por ICP OES e ICP-MS exige construção da curva analítica de calibração com padrões à base de óleo, os quais são geralmente caros e instáveis devido à volatilização do solvente. Também, em alguns casos, vaselina líquida e n-propanol devem ser adicionados aos padrões para ajuste de viscosidade (RAINONE, 2011; AMAIS *et al.*, 2010).

O fator de diluição da amostra tem influência direta sobre as propriedades finais da solução orgânica, como a extensão das interferências e a detectabilidade dos analitos, uma vez que estes geralmente estão em níveis traço. Desta maneira, o compromisso entre a minimização do efeito da matriz e a detectabilidade dos

analitos deve ser alcançado por um fator de diluição apropriado (SÁNCHEZ *et al.*, 2010).

Para soluções orgânicas, tem sido relatado que uma das propriedades físicas que mais afeta a formação do aerossol em técnicas que utilizam nebulização como forma de introdução de amostra é a tensão superficial (TODOLÍ; MERMET, 2008). Contudo, Rainone (2011) mostrou que, quando se trata de compostos orgânicos, os valores de tensão superficial são próximos, sendo pouco provável que essa propriedade altere significativamente a taxa de introdução de amostra. Sendo assim, a pressão de vapor, juntamente com a viscosidade, parecem ser as propriedades físicas mais importantes na taxa de introdução de amostras orgânicas via nebulização pneumática.

Outro método de preparo de amostra utilizado para a análise de óleo cru e seus derivados baseia-se na formação de emulsão ou microemulsão. Este, geralmente é bastante simples e rápido, mas como no caso da diluição da amostra com solventes orgânicos, ela introduz no equipamento de análise toda a matriz orgânica. Assim, poucos trabalhos utilizam emulsão ou microemulsão na análise de óleos por ICP OES e ICP-MS.

Um dos problemas relacionados envolve o depósito de carbono sobre o cone de amostragem e “skimmer” do ICP-MS, o qual prejudica o transporte de íons para o detector. Uma das estratégias que tem sido utilizada com êxito na análise de orgânicos por ICP-MS é a inserção de oxigênio ao fluxo de argônio para formação do plasma. O oxigênio presente no plasma favorece a oxidação do carbono depositado, minimizando o entupimento do “skimmer”. Amais *et al.* (2010) mostraram que, embora a intensidade dos sinais de cádmio, cobalto, cobre, manganês, níquel, chumbo, titânio e zinco no ICP-MS seja diminuída com introdução de O<sub>2</sub> no plasma,

devido à formação de óxidos, a análise direta de biodiesel via emulsão por ICP-MS é possível graças a eficiente degradação dos compostos de carbono pelo O<sub>2</sub>. Empregando uma condição de compromisso entre a sensibilidade dos analitos e a degradação dos compostos orgânicos, foi utilizada uma vazão de 37,5 mL min<sup>-1</sup> de O<sub>2</sub>. Nesta condição, os autores não observaram entupimento do “skimmer” por resíduos carbonáceos.

Diferentemente do ICP OES e ICP-MS, o GF AAS não é afetado por altos teores de orgânicos. Com o ajuste de um programa de aquecimento adequado é possível realizar a decomposição térmica da matriz orgânica *in situ* (CORREIA; NOMURA; OLIVEIRA, 2003), eliminando assim os seus interferentes. Os limites de detecção alcançados juntamente com a alta seletividade tem permitido a determinação elementar em óleo cru e seus derivados em níveis traço e ultra-traço (KORN *et al.*, 2007; RESANO; GARCIA-RUIZ, 2011; BURGUERA; BURGUERA, 2012; DITTERT *et al.*, 2010). A GF AAS é compatível com todos os métodos de preparo de amostra apresentados acima (KORN *et al.*, 2007), contudo, os métodos empregando emulsão ou microemulsão têm recebido maior aplicação na análise de óleo cru e seus derivados (BURGUERA; BURGUERA, 2012). No geral, as maiores vantagens desses métodos se devem a simplicidade e possibilidade de realizar a construção da curva analítica de calibração com padrões inorgânicos em meio aquoso (PESSOA *et al.*, 2012a).

Microemulsão pode ser definida como um sistema de dois líquidos imiscíveis (água e óleo), termodinamicamente estável e isotropicamente translúcido, estabilizado por um filme interfacial de tensoativos localizados na interface óleo/água (DAMASCENO *et al.*, 2011; SJÖBLOM, 2006). A formulação de microemulsão geralmente envolve a combinação de três a cinco componentes: óleo, água,

tensoativo, co-tensoativo e eletrólito. Quando comparada com as emulsões, verifica-se que a tensão interfacial de uma microemulsão é baixa, produzindo pequenas gotículas do líquido estabilizado, que por sua vez, conduz a formação espontânea da microemulsão (BURGUERA; BURGUERA, 2004). O tamanho das gotículas está, tipicamente, no intervalo de 10 a 300 nm, aproximadamente 100 vezes menor do que o tamanho médio das gotículas de emulsões (1 a 10  $\mu\text{m}$ ). Por essa razão, as microemulsões são relativamente translúcidas, ou seja, opticamente límpidas, uma vez que o diâmetro médio das gotículas é menor do que os comprimentos de onda da região do visível. Com isso, as mesmas não espalham luz e o sistema fica transparente. Por outro lado, as emulsões são dispersões opticamente turvas e, normalmente, só podem ser obtidas por agitação mecânica devido a sua instabilidade termodinâmica (DAMASCENO *et al.*, 2011).

As emulsões comumente empregadas na análise de óleo cru são tipicamente do tipo óleo em água, onde uma pequena quantidade de óleo é estabilizada em um meio aquoso (BINKS, 1998). Para isso, diversos surfactantes têm sido empregados, sendo Triton X-100<sup>®</sup> o mais comum (DAMIN *et al.*, 2009a; DAMIN *et al.*, 2009b; CASSELLA *et al.*, 2011a; CASSELLA *et al.*, 2011b).

Surfactantes são substâncias que apresentam grupamentos químicos com caráter polar e apolar. Acima de certa concentração, dependendo de cada surfactante, tem-se a chamada concentração micelar crítica (CMC), na qual as moléculas do surfactante são organizadas de maneira a diminuir as forças de repulsão entre os seus grupos polares com os grupos apolares do meio. No caso das emulsões do tipo óleo em água, as micelas são formadas no sentido de manter as pequenas gotículas do óleo no interior das micelas. Usando esta abordagem, vários metais e metalóides foram determinados em muitos produtos petrolíferos,



como por exemplo, molibdênio, vanádio e chumbo em amostras de gasolina (REYES; CAMPOS, 2005; SANTOS *et al.*, 2006; SANTELLI *et al.*, 2008;), arsênio, cobre, ferro, antimônio, chumbo e silício em naftas (CASSELLA *et al.*, 2004; SOUZA; SILVEIRA; AUCÉLIO, 2004; DAMIN *et al.*, 2005; AUCÉLIO *et al.*, 2004; REBOUÇAS *et al.*, 2010), cromo, vanádio e chumbo em óleos cru (PESSOA *et al.*, 2012a; PESSOA *et al.*, 2012b; DAMIN *et al.*, 2009b) e antimônio e estanho em óleos lubrificantes (AUCÉLIO; CURTIUS; WELZ, 2000).

Em muitos casos, as amostras emulsionadas não apresentam estabilidade suficiente para amostragem representativa, exigindo agitação manual, segundos antes da sua amostragem. Um exemplo pode ser observado na emulsão desenvolvida por VALE *et al.* (2004). Os autores formaram a emulsão pesando-se diretamente, em frasco de vidro borossilicato (10 mL), massas de óleo cru (0,1 g a 2 g) com posterior adição de 1,0 mL de xileno para diluição da amostra. Os frascos foram fechados, montados num suporte de poliestireno e colocados em banho de ultrassom à temperatura ambiente durante 5 min. Em seguida, 100 µL de Triton X-100<sup>®</sup> foram adicionados e o volume completado com água desionizada. Os frascos foram agitados manualmente durante 2 min, em seguida, colocados em banho de ultrassom à temperatura ambiente por mais 5 min, para, finalmente, o preparo da emulsão ser completado com agitação manual por mais 2 min. Embora a emulsão obtida tenha sido instável, devendo obrigatoriamente ser agitada antes da amostragem, este procedimento foi, satisfatoriamente, usado para a determinação de níquel e vanádio em óleo cru por GF AAS (DAMIN *et al.*, 2005; VALE *et al.*, 2008).

Outro procedimento que tem sido amplamente aplicado na determinação de elementos traço em diversas matrizes é a extração por ponto nuvem (CPE) (DEPOI

*et al.*, 2012; BAKIRCIOGLU, 2012; ZHAO *et al.*, 2012). Soluções aquosas de surfactantes não iônicos (emulsão), quando submetidas a aquecimento, tornam-se turvas em uma estreita faixa de temperatura conhecida como ponto nuvem. Acima do ponto nuvem, o sistema separa-se em duas fases isotrópicas, sendo uma constituída pela solução do surfactante em concentração próxima à concentração micelar crítica (CMC) e a outra pela fase rica em surfactante. Desta maneira, as espécies hidrofóbicas presentes na solução podem ser extraídas e concentradas na fase rica em surfactante (SILVA, 2005; LINDEMBERG; DUARTE; CANSELIER, 2005).

As suas principais vantagens são o baixo custo, simplicidade experimental e alto fator de pré-concentração. Por esse motivo, a CPE é uma alternativa a extração com solvente convencional interessante (GHAEDI *et al.*, 2009; TALIO *et al.*, 2009; SUN *et al.*, 2012). Por exemplo, empregando dietilcarbamato como quelante e Triton X-114 como surfactante, Amais e Tarley (2008) conseguiram obter um fator de pré-concentração de 14 vezes para a determinação de níquel. O ponto nuvem foi gerado usando banho-maria a 60°C e a separação das fases foi acelerada por centrifugação a 3500 rpm, durante 15 min. A fase rica foi diluída com 200 µL de solução 1,5 mol L<sup>-1</sup> de HNO<sub>3</sub> e analisada por GF AAS. Nessas condições foi obtido limite de detecção igual a 0,3 µg L<sup>-1</sup>.

#### **1.4. Métodos de análise de especiação e fracionamento elementar em óleo cru e derivados**

O termo especiação tem sido muito utilizado em diversos campos da ciência com significados bastante diferentes. Na biologia, por exemplo, a teoria da evolução

denota o desenvolvimento de diferentes características genéticas de uma subpopulação isolada, conduzindo a uma espécie distintamente diferente da população original inicial. Neste caso, especiação é utilizado para se referir à evolução das espécies (não químicas). Referindo-se a este conceito evolutivo, geoquímicos e químicos ambientais muitas vezes aplicam o termo especiação para descrever as várias transformações que ocorrem durante os vários ciclos dos elementos. O termo especiação também era utilizado para indicar a atividade de identificação de espécies químicas (TEMPLETON *et al.*, 2000).

A fim de evitar dificuldades terminológicas, a IUPAC publicou em 2000 um guia de definições, no qual recomenda o termo especiação exclusivamente para indicar a distribuição de espécies em uma dada amostra ou matriz, e análise de especiação para a atividade analítica de identificar e/ou medir a quantidade de uma ou mais espécies químicas em uma amostra, sendo espécie química definida como a forma específica de um elemento, como composição isotópica, estado de oxidação e estrutura de complexo ou de molécula. As espécies também podem ser classificadas, individualmente ou em grupos, de acordo com as propriedades físicas (*e.g.* tamanho, solubilidade) ou químicas (*e.g.* ligação, reatividade). Esse último processo de classificação foi definido como fracionamento (TEMPLETON *et al.*, 2000).

Segundo CORNELIS *et al.* (2003) para se realizar a análise de especiação elementar é importante responder às seguintes perguntas: (i) quais são os analitos? (ii) como fazer a amostragem do material a ser analisado? (iii) como isolar as espécies sem alterar a composição da amostra? (iv) é possível detectar as baixas concentrações das espécies isoladas, as quais representam apenas uma mínima fração do total que já está em nível traço? (v) como construir curvas analíticas de

calibração para as espécies, visto que muitas delas não estão disponíveis comercialmente? e, (vi) como validar o método de análise?

Por meio destas perguntas pode se concluir que a atividade analítica de identificar e medir a quantidade de uma ou mais espécies químicas em uma amostra está sujeita a várias fontes de erros, sendo assim uma tarefa bastante difícil para o analista. O requisito principal da análise de especiação consiste na preservação das informações de espécies durante todo o processo de análise. Para isso, podem ser usadas duas estratégias diferentes: (i) manter os analitos inalterados durante todas as etapas críticas da análise, ou (ii) transforma-los quantitativamente em derivados adequados para posterior separação e quantificação. Na prática, há geralmente uma mistura dessas duas estratégias (CORNELIS *et al.*, 2003).

Muitas das espécies químicas de interesse não são suficientemente estáveis para serem determinadas como tais nas amostras. Processos de interconversão podem ocorrer quando o pH do meio é alterado, ou quando qualquer outra propriedade intrínseca do método afeta o equilíbrio entre as diferentes espécies de um mesmo elemento (LUZ; OLIVEIRA, 2011). Adicionalmente, a especiação se torna difícil quando a concentração total do elemento é muito baixa (<ppb) e a variedade das espécies é alta. Neste caso, busca-se a identificação das classes de espécies elementares, ou fracionamento, ao invés da distribuição das espécies, ou especiação (CORNELIS *et al.*, 2003).

Dentre os vários procedimentos de preparo de amostras utilizados para a determinação total de elementos, aqueles envolvendo a decomposição da matriz por digestão e combustão não são comumente empregados na análise de especiação porque eles tendem a converter todas as formas químicas, de um dado elemento, em apenas uma, gerando perda de informação sobre espécies. Por outro lado,

métodos envolvendo a extração ácida devem ser cuidadosamente avaliados para que não provoquem interconversão das espécies, como alteração do estado de oxidação ou destruição da estrutura molecular (organometálicos). Dessa forma, a escolha do solvente, o caráter oxidante e a concentração do ácido, quando esse for escolhido, bem como o tempo e a potência da energia ultrassônica (MOUMENI; HAMDAR, 2012) ou temperatura nos casos de extração utilizando aquecimento assistido por micro-ondas, devem ser estudados.

A escolha do preparo da amostra para a análise de especiação é determinada pela matriz e o fator de pré-concentração desejado para as espécies de interesse. Geralmente, o preparo envolve muitas etapas sequenciais, como por exemplo, filtração, lixiviação, pré-concentração, limpeza e, em alguns casos, derivatização (BOUYSSIERE *et al.*, 2003). Em todas elas é essencial que não ocorram perdas e degradação dos analitos. Em geral, os riscos de interconversão das espécies são minimizados quando são adotados menores tempos de preparo, resultando em menos etapas de separação e de identificação (ILDIKÓ, 2003). Portanto, todas as etapas envolvidas no preparo da amostra devem ser feitas com o máximo de cuidado a fim de preservar as espécies, desde a coleta, armazenamento até a determinação.

Por exemplo, ao realizar análise de especiação de Hg em óleo cru, Bloom (2000) avaliou, durante 30 dias, a estabilidade de diferentes espécies de mercúrio em frascos de vidro, alumínio, aço inoxidável, teflon e polietileno. Os resultados mostraram que as espécies organomercúrio, *e.g.*  $\text{CH}_3\text{HgCl}$  e  $(\text{CH}_3)_2\text{Hg}$ , foram perdidas nos frascos de polietileno,  $\text{Hg}^0$  foi perdido no frasco de aço inoxidável e polietileno e  $\text{HgCl}$  foi perdido em todos os frascos, exceto naquele feito de alumínio. Por este motivo, ao se realizar análise de especiação elementar, deve-se avaliar,

critérios, a condição de armazenamento das soluções e amostras para que não ocorram perdas.

Considerando que as formas químicas das espécies presentes no petróleo podem assumir diferentes comportamentos (físicos e/ou químicos), somente a determinação elementar total não fornece informação suficiente para tomada de decisão quanto à necessidade do óleo cru sofrer ou não pré-tratamento antes da obtenção de outras frações e serem usados nas várias aplicações. Por esse motivo, a análise de especiação se torna uma ferramenta útil para a análise de produtos petroquímicos (XU, QUE e YU, 2005; CAUMMETTE *et al.*, 2009b; CAUMMETTE *et al.*, 2010; POHL *et al.*, 2010; DUYCK *et al.*, 2011; CHAINET *et al.*, 2011a; CHAINET *et al.*, 2011b).

Geralmente a análise de especiação é realizada após o fracionamento preliminar do óleo cru. Vários métodos de fracionamento estão disponíveis para cada tipo de óleo (RUDZINSKI; AMINABHAVI, 2000), sendo o método SARA o mais popular (CAUMMETTE *et al.*, 2009a). Neste caso, as frações dos saturados (S), aromáticos (A), resinas (R) e asfaltenos (A) são separadas de acordo com as suas solubilidades nos diferentes solventes usados. Inicialmente o óleo cru é dissolvido em um solvente apolar como hexano ou heptano para precipitação da fração contendo os asfaltenos. A fração solúvel (maltenos) é submetida à separação em coluna cromatográfica preenchida com sílica (DUYCK *et al.*, 2002; ISLAS-FLORES; BUENROSTRO-GONZALEZ; LIRA-GALEANA, 2005) ou alumina (DAROUICH *et al.*, 2005; RAMOS *et al.*, 2001; SPEIGHT; ÖZÜM, 2009). A eluição do óleo é realizada com adição sequencial de solventes orgânicos com polaridades crescentes, onde as frações contendo os saturados, aromáticos e resinas são obtidas (KHUHAWAR; MIRZA; JAHANGIR, 2012).

Posteriormente, as espécies contidas em cada uma dessas frações podem ser separadas por cromatografia líquida (DUYCK *et al.*, 2011) ou gasosa (VALE *et al.*, 2008). Métodos acoplados ou hifenados permitem além da separação das espécies, a identificação e quantificação das mesmas.

O acoplamento entre métodos de separação e detecção oferece uma ferramenta importante para obtenção de uma visão geral sobre a distribuição dos metais entre as diferentes classes de espécies. Idealmente, a detecção deve ocorrer de forma *on-line* (CAUMMETTE *et al.*, 2009b), embora muitos trabalhos utilizem com sucesso o acoplamento *off-line* (BLUEMLEIN; RAAB; FELDMANN, 2009; LIU *et al.*, 2011; SCANCAR *et al.*, 2013).

Nesse contexto, Duyck *et al.* (2011) determinaram espécies de Ni e V ligadas a compostos tetrapirrólicos no óleo cru por meio do acoplamento HPLC-ICP-MS. Estudo semelhante foi realizado por Vale *et al.* (2008), onde os autores determinaram Ni e V por GF AAS nas frações obtidas pelo método SARA. Adicionalmente, as frações foram caracterizadas por GC e análise de C, H e O. Caummette *et al.* (2010) também realizaram análise de especiação de Ni e V em óleo cru por meio de HPLC-ICP-MS, porém sem separação prévia. Neste caso, a separação foi feita empregando três colunas de separação baseada na exclusão por tamanho (SEC) em série com aumento de porosidade. A resolução alcançada permitiu a discriminação de pelo menos três classes de espécies de Ni e V. Uma coluna de fase normal permitiu a separação de espécies de porfirinas. Dessa forma, a cromatografia bidimensional SEC-NP-HPLC-ICP-MS possibilitou a distribuição de espécies de Ni e V, no óleo cru, em termos de massa molecular e polaridade.

Os acoplamentos HPLC-DAD e LC-MS, utilizados por MAGI *et al.* (2001) permitiram a separação e identificação de porfirinas e metaloporfirinas de Ni e V sem

prévia etapa de purificação. Usando o acoplamento ESI-FT-ICR, RODGERS *et al.* (2001) e QIAN *et al.* (2008) caracterizaram muitas porfirinas de V em óleo cru.

Como pode ser observado acima, assim como ocorre nos métodos para determinação total, ocorre nos métodos de análise de especiação: Ni e V são os elementos traço de maior interesse na análise de óleo cru. Entretanto, análise de especiação de outros elementos têm sido propostos. Um desses elementos é mercúrio.

Por meio de extrações seletivas e espectrometria de fluorescência atômica com geração de vapor frio (CVAFS), BLOOM (2000) mostrou que, as espécies majoritárias de mercúrio no óleo cru estão ligadas a particulados, sendo uma pequena fração de  $\text{Hg}^{2+}$  encontrada na fase aquosa associada ao óleo e uma mínima quantidade ligada a compostos orgânicos dissolvida no óleo ( $< 1 \text{ ng g}^{-1}$ ). YUN *et al.* (2013) também determinaram espécies organomercúrio em óleo cru por CVAFS, porém, neste caso, além de avaliar diferentes extratores, os autores utilizaram o acoplamento com HPLC. Os resultados encontrados foram concordantes com aqueles apresentados por BLOOM (2000).

Mercúrio (TAO *et al.*, 1998; BOUYSSIERE; BACO; LOBINSKI, 2000; WILHELM; BLOOM, 2000), juntamente com As (BOUYSSIERE *et al.*, 2001; KRUPP *et al.*, 2007), também tem sido especiado em gás natural e condensado. Encontrados em nível de ppm, a presença desses elementos tem sido responsável por problemas de poluição ambiental e corrosão durante os processos de refino (CAUMMETTE *et al.*, 2009a). Devido ao contato direto do óleo com a água durante as etapas de refino, frequentemente os efluentes da indústria do petróleo são contaminados com altas concentrações de selênio (REYES *et al.*, 2009). Assim,



selênio tem sido um dos elementos mais especiados em efluentes da indústria do petróleo (ALMEIDA *et al.*, 2009; YIN; LIU; JIANG, 2013).

Outro elemento que tem recebido destaque na análise de especiação em óleo cru é silício (CHAINET *et al.*, 2012b). Vários métodos empregando GC e HPLC acoplados a métodos de detecção específicos (espectrometria atômica) têm sido propostos para a análise de especiação de silício (POHL *et al.*, 2010; CHAINET *et al.*, 2011a; CHAINET *et al.*, 2011b). No entanto, ao empregar detecção específica, a caracterização é baseada somente na combinação do tempo de retenção e na resposta do detector. Além disso, contaminação de silício proveniente de partes específicas da GC, como septos, pode dificultar determinações em níveis traço. Assim, a espectrometria de massa de alta resolução, sem qualquer etapa de separação do óleo cru por GC, tem resolvido este problema. LC-MS tem possibilitado a determinação de compostos de silício de baixa e elevada massa molecular utilizando o modo de ionização suave (CHAINET *et al.*, 2011b; WESDEMIOTIS *et al.*, 2011).

Com esta abordagem, siloxanos foram caracterizadas com sucesso por espectrometria de massa com duplo analisador (MS/MS), utilizando ionização química à pressão atmosférica (BADJAGBO *et al.*, 2009; BADJAGBO *et al.*, 2010) e eletrospray (ESI) (FOUQUET; HUMBEL; CHARLES, 2011). As vantagens das medidas por ESI-FT-ICR/MS (alta resolução e massa exata) têm permitido a caracterização molecular diretamente a partir da fórmula bruta e abundância de isótopos de silício na amostra. Por este motivo, a FT-ICR/MS parece ser a técnica mais atraente para a caracterização de espécies individuais de silício em matrizes complexas, como óleo cru. No entanto, os espectros de massa de óleo cru obtidos por FT-ICR/MS contêm milhares de picos que necessitam de tratamento de dados

específicos para a elucidação estrutural dos compostos de interesse (CHAINET *et al.*, 2012b).

Como apresentado acima, na grande maioria dos casos, a separação, identificação e quantificação das espécies é feita por meio de métodos cromatográficos acoplados a métodos de detecção elementar. Porém muitos métodos não cromatográficos têm sido propostos com sucesso para análise de especiação ou fracionamento em óleo cru e seus derivados (LEPRI *et al.*, 2006; GONZALVEZ *et al.*, 2009; VIEIRA *et al.*, 2009; DAKOVA; YORDANOVA; KARADJOVA, 2012).

Considerando a necessidade de métodos rápidos para a análise de rotina em refinarias, fracionamento elementar do óleo cru é desejável, pois apesar deste não fornecer informações específicas sobre as espécies, como no caso da análise de especiação, com o fracionamento é possível responder de forma mais rápida quais são algumas características físico-químicas de um dado grupo de espécies. Por exemplo, se por um lado a análise de especiação consegue fornecer informações sobre a identificação e classificação de petroporfirinas, tarefa que pode ser muito difícil e complicada, exigindo técnicas analíticas sofisticadas, por outro lado, o fracionamento elementar pode prover informações sobre tamanho, solubilidade, afinidade, carga e hidrofobicidade de grupos de espécies, mostrando se um dado elemento está ou não associado a compostos orgânicos, se é volátil, se é solúvel em certo solvente, entre outras propriedades.

Geralmente essas informações são obtidas com instrumentações mais simples e baratas envolvendo menos etapas e erros. Dessa forma, por meio de métodos de fracionamento elementar é possível responder se um elemento está

possivelmente complexado com petroporfirinas ou não, sem a necessidade da análise de especificação.

Partindo-se do pressuposto que todas as espécies porfirínicas sejam mais voláteis do que as não-porfirínicas e consigam alcançar as frações mais leves durante o craqueamento do óleo cru, em uma análise de rotina não há necessidade de identificá-las individualmente, sendo mais importante a informação sobre o quanto de um elemento, prejudicial aos catalisadores, está complexado às porfirinas.

## 2. OBJETIVO

O objetivo desta pesquisa foi o desenvolvimento de métodos simples e rápidos para determinação de elementos e metaloporfirinas em óleo cru e alguns de seus subprodutos empregando espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e detecção simultânea.

Os objetivos específicos envolveram:

- Desenvolvimento de método para determinação simultânea de Cr/Fe/Ni/V e Co/Cu/Pb/Se em óleo cru por GF AAS e amostragem por emulsão;
- Desenvolvimento de método para determinação monoelementar de Si em óleo cru, gasolina e diesel por GF AAS e amostragem por emulsão;
- Desenvolvimento de método para determinação indireta de metaloporfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru usando extração por ponto nuvem e ultracentrifugação com detecção por GF AAS.

### 3. EXPERIMENTAL

#### 3.1. Instrumentação

Foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com atomização em forno de grafite e detecção simultânea (SIMAAS), modelo SIMAA-6000<sup>®</sup> (Perkin-Elmer, Shelton, CT, EUA). O instrumento é equipado com forno de grafite com aquecimento transversal, tubo de grafite com plataforma integrada de grafite pirolítico, corretor de radiação de fundo baseado no efeito Zeeman longitudinal, arranjo ótico do tipo Echelle e detector de estado sólido composto por 60 fotodinodos. O equipamento possui todas as características necessárias para operar nas condições STPF (SLAVIN; MANNING; CARNICK, 1981), o que permitiu desempenho nas determinações semelhante aos observados para o modo monoelementar. Os modelos das lâmpadas utilizadas para geração das radiações eletromagnéticas características, a corrente e o comprimento de onda dos analitos estão descritos na Tabela 1. Para todos os elementos a resolução foi de 0,7 nm e o tempo de integração de 5 s. Um amostrador automático, modelo AS-72 (Perkin-Elmer), foi utilizado para dispensar volumes precisos de soluções de referência e amostra no interior do tubo de grafite. Argônio 99,998% (v v<sup>-1</sup>) (Air Liquid, São Paulo, SP, Brasil) foi utilizado como gás de purga e de proteção durante todas as etapas do programa de aquecimento, exceto na etapa de atomização do analito onde a vazão é interrompida.

Para a digestão de amostras de óleo cru e padrões de referência à base de óleo foi utilizado um forno micro-ondas de alta pressão, com cavidade, modelo Speedwave<sup>®</sup> OPC four (Berghof Company, Eningen, Alemanha), equipado com

carrossel interno contendo 12 frascos de TFM<sup>®</sup>PTFE (DuPont, Willmington, NC, EUA), modelo DAC-17, com sensores de infravermelho (IR) não invasivos para medidas individuais de temperatura e pressão em cada frasco. O volume interno dos frascos era de 17 mL, com possibilidade de suportar até 130 bar de pressão e 300°C de temperatura.

**Tabela 1.** Parâmetros instrumentais do SIMAA-6000<sup>®</sup>

Elemento	$\lambda$ (nm)	Corrente (mA)	Tipo de Lâmpada
Cr	357,9	25	HCL
Fe	248,3	30	HCL
Ni	232,0	30	HCL
V	318,4	30	HCL
Co	242,5	15	HCL
Cu	324,8	15	HCL
Pb	283,3	12	HCL
Se	196,0	290	EDL
Si	251,6	40	HCL

As separações cromatográficas foram realizadas com cromatógrafo modelo LC-20 (Shimadzu Corporation, Kyoto, Japão), equipado com sistema de degaseificação (DGU – 20 A3), bomba de pistão (LC – 6 AD), detector UV – Vis (SPD – 20 A), sistema de coleta de frações (FRC – 10 A) contendo 110 posições e coluna (150 x 4,6 mm) e pré-coluna (4 x 3,0 mm) (Phenomenex) cromatográfica de fase reversa. A injeção das amostras e padrões foi realizada com auxílio de uma microseringa (Hamilton Company, Nevada, EUA) com capacidade para 250  $\mu$ L, sendo essa inserida diretamente em uma alça de amostragem de 20  $\mu$ L. A aquisição de dados foi feita por um micro-computador.

Um espectrofotômetro de absorção molecular, modelo 8453 (Agilent, Califórnia, EUA), equipado com arranjo de diodos com capacidade para detecção simultânea de comprimentos de onda, desde o ultravioleta ao infravermelho e cubetas de quartzo com caminho ótico de 1 cm, foi utilizado para obtenção dos espectros de absorção dos padrões de metaloporfirinas.

Um microscópio eletrônico de varredura (FE SEM) modelo JSM 7401F (Jeol, Japão) foi utilizado para avaliação da superfície da plataforma de grafite.

Uma balança analítica modelo AG245 (Mettler Toledo, São Paulo, Brasil), com precisão analítica de até 0,0001g, foi utilizada para pesagens das amostras.

Um banho ultrassônico modelo 75 D (VWR Scientific Instruments, Acqua Sonic, EUA), com capacidade para 2 L, frequência de 40 kHz e potência de 200 W foi utilizado para preparação das emulsões.

Uma centrífuga modelo Q222TM (Quimis Aparelhos Científicos LTDA, São Paulo, Brasil) foi utilizada para promover as separações das fases da emulsão do óleo cru após formação de ponto nuvem. Os tubos utilizados foram de polipropileno com capacidade para 50 mL.

Uma ultracentrífuga modelo 5415 R (Eppendorf, Hamburgo, Alemanha) com capacidade de centrifugação de até 13200 rpm  $\pm$  100 rpm, à temperatura controlada (20-40°C) foi utilizada para promover a separação da fração pesada do óleo cru. Foram utilizados microtubos com fundo cônico com capacidade de 1,5 mL de solução.

Uma estufa microprocessada de secagem modelo Q317M-32 (Quimis, Diadema, SP, Brasil) foi utilizada para evaporação dos hidrocarbonetos leves do petróleo e para ativação da Silicagel®.

### 3.2. Materiais e reagentes

Por se tratar de estudo envolvendo a determinação de baixas concentrações de elementos foram tomados cuidados especiais para evitar contaminações. As soluções analíticas de referência foram preparadas em capela de fluxo laminar classe 100 (Veco, São Paulo, Brasil). Toda a vidraria e recipientes para o armazenamento das soluções foram lavados com detergente neutro, posteriormente imersos em solução de  $\text{HNO}_3$  10% ( $\text{v v}^{-1}$ ), por 24 h e enxaguados com água desionizada. A eficiência desse procedimento de descontaminação foi sempre monitorada pelo controle dos brancos analíticos.

Todas as soluções foram preparadas com água desionizada de alta pureza ( $18 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) obtida pelo sistema de ultrapurificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA).

Soluções padrão de  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  de Cr(III) em 4,2% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de HCl, Fe(III) em 15% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de HCl, Ni(II) em 1% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de  $\text{HNO}_3$ , V(V) em 8,6% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , Co(II) em 1% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de  $\text{HNO}_3$ , Cu(II) em 1% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de  $\text{HNO}_3$ , Pb(II) em 1% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de  $\text{HNO}_3$ , Se(IV) em 6,3% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de  $\text{HNO}_3$  e Si(IV) em 14% ( $\text{m v}^{-1}$ ) de NaOH, todas Titrisol<sup>®</sup> (Merck, Darmstadt, Alemanha), foram adequadamente diluídas com água desionizada para o preparo das soluções analíticas de referência.

Soluções de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ) (Sigma-Aldrich, Missouri, USA) e  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  ( $10 \text{ g L}^{-1}$ ) (Merck, Darmstadt, Germany) foram utilizadas para preparar os modificadores químicos e a solução de Nb(V) ( $1 \text{ g L}^{-1}$ ), obtida a partir da digestão do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com HF e  $\text{HNO}_3$ , utilizada para preparar o modificador permanente.



Solução estoque de 20% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> foi previamente preparada para facilitar o preparo das emulsões. Os reagentes hexano (Merck) e clorofórmio (Sigma-Aldrich) também foram utilizados no preparo das emulsões.

Diclorometano, n-heptano e metanol (Sigma-Aldrich) foram utilizados como fase móvel nas separações envolvendo a cromatografia líquida clássica. A coluna cromatográfica preparativa foi confeccionada em uma bureta de 50 mL, preenchida com Silicagel<sup>®</sup> (0,63 – 200 mm) (Merck).

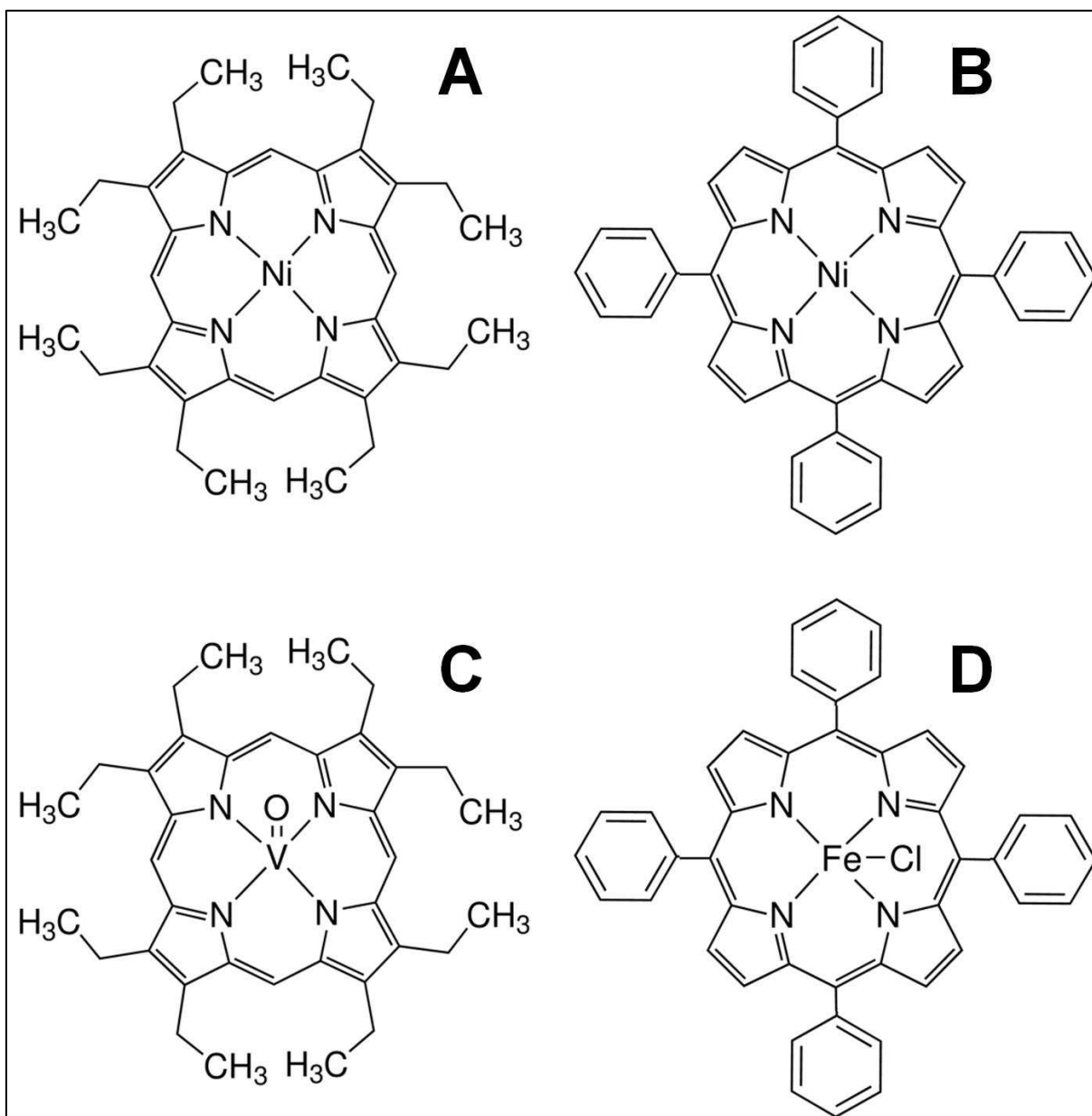
Padrões de porfirinas de 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaetil-21*H*,23*H*-porfirina de níquel (II) (97% m m<sup>-1</sup>) (NiOEP); 5,10,15,20-Tetrafenil-21*H*,23*H*-porfirina de níquel (II) (95% m m<sup>-1</sup>) (NiTPP); 2,3,7,8,12,13,17,18-Octaetil-21*H*,23*H*-porfirina de óxido de vanádio (IV) (VOOEP) e mesotetrafenilporfirina de cloreto de ferro (III) (95% m m<sup>-1</sup>) (FeCITPP) (Sigma-Aldrich) foram diluídos em clorofórmio. As estruturas desses padrões estão mostradas na Figura 4.

Para o desenvolvimento do método de determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V e avaliação da exatidão foi empregado material de referência certificado de óleo residual (Trace Elements in Fuel Oil - SRM 1634c do National Institute of Standard and Technology).

Para o desenvolvimento do método de determinação simultânea de Co, Cu, Pb e Se em óleo cru, gasolina e diesel e para a avaliação da exatidão foram feitas adições e recuperações de todos os elementos. No caso do Se a avaliação da exatidão também foi feita a partir da análise do material de referência certificado de óleo residual (Trace Elements in Fuel Oil - SRM 1634c).

Para o desenvolvimento do método de determinação de Si em óleo cru, gasolina e diesel foram feitas adições e recuperações. A exatidão do método foi

verificada por meio da análise de dois padrões a base de óleo, Specpure<sup>®</sup> JM-21 (Alfa Aesar, Ward Hill, EUA) e S-21+Li (Conostan, Quebec, Canadá).



**Figura 4.** Estruturas dos padrões de metaloporfirinas: A: NiOEP, B: NiTPP, C: VOOEP e D: FeCITPP.

### 3.3. Amostras

As amostras de óleo cru foram fornecidas por um laboratório da Petrobras (Mauá, Brasil) e as amostras de gasolina e diesel adquiridas em postos combustíveis da cidade de São Paulo. As amostras de óleo cru apresentaram  $\text{API}$  de 30, teor salino de 0,6% ( $\text{v v}^{-1}$ ) e BSW de 1,4% ( $\text{v v}^{-1}$ ). Adicionalmente, uma amostra de óleo cru dessalgada com teor máximo de 1,4  $\text{mg L}^{-1}$  de NaCl também foi analisada.

### 3.4. Procedimento

#### 3.4.1. Desenvolvimento dos métodos para determinações totais dos elementos por SIMAAS com amostragem de emulsão

##### 3.4.1.1. Preparo de amostra

Foram estudados procedimentos de preparo de amostras visando às determinações simultâneas de Cr, Fe, Ni e V em óleo cru, Co, Cu, Pb e Se em óleo cru, gasolina e diesel e monoelementar de Si em óleo cru, gasolina e diesel. Os estudos foram conduzidos de modo que as otimizações de preparo de amostras foram feitas na matriz mais complexa, no caso a amostra de óleo cru.

O preparo de amostra por emulsão óleo-água foi inicialmente estudado com o objetivo de manter o óleo cru estabilizado, homogeneamente, em meio aquoso, durante o período de análise (~30 min). Para isso, as concentrações de cada componente da emulsão foram sistematicamente avaliadas. As concentrações do

surfactante e diluente foram avaliadas nos intervalos de 2 a 10% ( $m v^{-1}$ ) para Triton X-100<sup>®</sup> e de 0,5 a 10% ( $v v^{-1}$ ) para hexano, respectivamente. Para a determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V foram avaliadas massas de óleo cru no intervalo de 10 a 160 mg. Após mistura dos reagentes e amostra o sistema foi agitado manualmente por alguns segundos, diluído para 25 mL com água desionizada e a estabilidade da emulsão formada foi avaliada ao longo do tempo.

Devido às menores concentrações de Co, Cu, Pb e Se nas amostras de óleo cru, óleo diesel e gasolina foi necessário utilizar maiores massas para o preparo das emulsões. Entretanto, nas condições adotadas para Cr, Fe, Ni e V não foi possível obter emulsões estáveis para maiores massas de amostra. Sendo assim, foi avaliada a agitação em banho ultrassônico com o intuito de melhorar a estabilidade da emulsão. A sonicação da mistura foi feita antes e após a diluição com água até o volume final de 25 mL. O tempo de sonicação de 15, 30 e 60 min também foi investigado. Nesse caso, o intervalo da massa de amostra estudado foi de 100 a 1000 mg, mantendo as concentrações fixas de 6% ( $m v^{-1}$ ) para Triton X-100<sup>®</sup> e de 0,5% ( $v v^{-1}$ ) para hexano.

O material de referência certificado de óleo residual (SRM 1634c – NIST) e uma amostra de óleo cru foram utilizados para otimização dos métodos.

Devido às menores viscosidades das amostras de óleo diesel e gasolina não foi necessário o emprego de hexano como diluente.

#### **3.4.1.2. Otimização dos programas de aquecimento do forno de grafite**

Os métodos analíticos visando determinações simultâneas por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (SIMAAS) devem respeitar as

características termoquímicas de cada analito. Ou seja, a temperatura de pirólise é selecionada considerando-se o elemento mais volátil e a temperatura de atomização do elemento mais refratário. A melhor condição de compromisso adotada para as temperaturas de pirólise e atomização deve ser aquela que cause o menor prejuízo em termos de sensibilidade para o grupo de elementos a ser determinado. A sensibilidade e a concentração de cada elemento na amostra é também um parâmetro crítico, visto que é desejável a determinação de todos os elementos com uma única diluição (CORREIA; NOMURA; OLIVEIRA, 2003). Por isso, a otimização cuidadosa do programa de aquecimento para a determinação de até 4 elementos simultaneamente é imprescindível para o sucesso do método.

As otimizações dos programas de aquecimento visando as determinações simultâneas de Cr, Fe, Ni e V, de Co, Cu, Pb e Se, e monoelementar de Si foram feitas utilizando soluções aquosas multielementares com  $60 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cr;  $80 \mu\text{g L}^{-1}$  de Fe;  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni e  $70 \mu\text{g L}^{-1}$  de V; multielementar com  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Co,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Cu,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  Pb e  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de Se; e monoelementar com  $300 \mu\text{g L}^{-1}$  de Si, todas em meio de 6% m v<sup>-1</sup> de Triton X-100<sup>®</sup> e emulsão contendo 50 mg de óleo residual ou 200 mg de óleo cru, 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> e 0,5% (v v<sup>-1</sup>) de hexano. As variações das temperaturas de pirólise e atomização foram feitas de modo univariado após a introdução de um volume de 20  $\mu\text{L}$  das soluções de referência ou emulsão no tubo de grafite.

Alíquotas de 10  $\mu\text{L}$  dos modificadores químicos  $2 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  e a mistura  $2 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  +  $1 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  foram co-injetadas com as soluções analíticas ou amostras para avaliar o desempenho dos mesmos na estabilização dos elementos.

Com o objetivo de melhorar a sensibilidade de Si e V no GF AAS, devido a forte tendência desses elementos à formação de carbeto (WELZ; SPERLING, 1999), foi investigado o uso de carbeto de nióbio (NbC) como modificador permanente visando aumento de sensibilidade para a determinação de V e Si. NbC foi escolhido por possuir temperatura de ebulição (3490°C) superior à empregada no programa de aquecimento (2600°C) e possivelmente evitar a formação de carbeto de vanádio (VC) e de silício (SiC), cujos pontos de fusão são aproximadamente 2700°C.

A modificação da plataforma integrada com NbC foi realizada pela deposição de 350 µg de Nb sobre a plataforma integrada e uso de um programa de aquecimento apropriado, como recomendado por Souza e Oliveira (2010). Foram empregados sete sucessivos ciclos de aquecimento com adição de 50 µL de 1,0 g L<sup>-1</sup> de Nb, seguido de 12 ciclos de aquecimento com temperaturas de até 2600°C, sem injeção de solução. Esta etapa de condicionamento térmico favoreceu a formação de NbC, conforme ilustrado abaixo. O programa de aquecimento utilizado para modificação da plataforma integrada está mostrado na Tabela 2.



**Tabela 2.** Programa de aquecimento para a modificação da plataforma integrada com NbC

Etapa	Procedimento	Programa de aquecimento (T/°C, rampa/s e patamar/s)
1 <sup>a</sup>	Pipetar 50 µL de (1 g L <sup>-1</sup> ) Nb	(120,5,25);(150,10,60);(600,20,15); (1000,10,15)
2 <sup>b</sup>	Pipetar 50 µL de (1 g L <sup>-1</sup> ) Nb	(150,10,60);(600,10,15);(1100,10,5); (1400,10,10);(1600,5,5)
3	Repetir 6 vezes	(120,5,25);(150,1,10);(600,20,15); (1000,10,15);(1400,10,5);(2000,3,2); (2200,3,2)
4	Repetir 6 vezes	(150,1,10);(600,10,15);(1100,10,5); (1400,10,10);(1500,3,5);(1600,1,1); (1700,1,1);(1800,1,1);1900(1,1); (2000,1,1);(2200,1,1);(2300,1,1)

<sup>a</sup> Repetir mais 2 vezes. <sup>b</sup> Repetir mais 3 vezes. Vazão de Ar: 250 mL min<sup>-1</sup>.

### 3.4.1.3. Avaliação dos parâmetros analíticos dos métodos propostos

Uma vez estabelecido os programas de aquecimento para GF AAS, seja mono ou multielementar, o intervalo linear em solução aquosa, limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e massa característica ( $m_0$ ) foram avaliados para cada um dos analitos. O branco analítico foi considerado, para cada caso, como o meio micelar utilizado no preparo da amostra, contudo sem adição do óleo cru.

Seguindo a recomendação da IUPAC, os limites de detecção foram calculados como sendo três vezes o desvio padrão de dez leituras do branco analítico. Para a conversão desses limites em concentração, os valores dos desvios padrão foram divididos pelas inclinações das curvas analíticas de calibração. Os limites de quantificação (LOQ) foram definidos como 3,33 vezes o valor do LOD.

A massa característica ( $m_0$ ) é definida como sendo a massa do analito responsável por absorver 1% da radiação incidente sobre o atomizador, correspondendo a uma absorbância integrada de  $0,0044 \text{ s}^{-1}$ . É importante enfatizar que determinações simultâneas geralmente implicam em maiores LODs (em relação às determinações monoelementares) devido às condições de compromisso que devem ser adotadas.

Para a avaliação da exatidão dos resultados obtidos para Ni, Se e V foi utilizado material de referência certificado (SRM 1634c) e para os resultados de Si foram utilizados padrões à base de óleo (JM-21 e S-21). A exatidão de Cr e Fe foi realizada pela comparação dos resultados obtidos por outros trabalhos da literatura para o mesmo material de referência certificado. Infelizmente não foi possível a análise de outros CRMs para a exatidão dos outros analitos. Avaliação de interferências e também da exatidão foi checada por meio de testes de adição e recuperação.

Para avaliar a exatidão dos métodos propostos uma amostra de óleo cru e dois padrões à base de óleo foram submetidos à digestão em forno de micro-ondas. Cerca de 100 mg dos padrões e amostra foram pesados nos frascos de digestão com subsequente adição de 4 mL de  $\text{HNO}_3$  (65% v v<sup>-1</sup>) e 2 mL de  $\text{H}_2\text{O}_2$  (30% m v<sup>-1</sup>). O programa de aquecimento utilizado para o forno de micro-ondas está descrito na Tabela 3 (NOGUEIRA, 2006).



**Tabela 3.** Programa de aquecimento do forno de micro-ondas

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (min)	Patamar (min)
1	80	5	2
2	140	5	5
3	190	10	40

Após 20 min de resfriamento em banho de gelo, os frascos de digestão foram abertos e os conteúdos dos digeridos transferidos para tubos Falcon e diluídos para 10 mL com água desionizada. Um frasco contendo todos os reagentes foi submetido às mesmas etapas de pré-tratamento para ser utilizado como branco analítico.

### **3.4.2. Desenvolvimento de método para fracionamento e determinações de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru**

#### **3.4.2.1. Preparo de amostra**

Devido à impossibilidade do método de detecção utilizado (GF AAS) em distinguir grupos de espécies químicas diferentes (*e.g.* porfirinas, naftenatos e cloretos) foi necessário desenvolver metodologias de separação das espécies para a determinação dos metais ligados aos grupos tetrapirrólicos das porfirinas. Para isso, foram avaliados os procedimentos de separação por ponto nuvem e ultracentrifugação a partir da emulsão utilizada para determinação total.

Como as concentrações esperadas dos elementos, após o fracionamento, estão em menores concentrações, foi utilizada maior massa de óleo cru (200 mg) no preparo da emulsão e, portanto, o mesmo procedimento utilizado na determinação

de silício. Após o preparo da emulsão (200 mg de óleo cru, 0,5% v v<sup>-1</sup> de hexano e 6% m v<sup>-1</sup> de Triton X-100<sup>®</sup>) uma alíquota de 1 mL foi separada para a determinação total de Fe, Ni e V e o restante submetido ao procedimentos desenvolvidos de extração por ponto nuvem (CPE) e/ou ultracentrifugação.

Considerando que não foi possível a obtenção de padrões a base de óleo de organometálicos encontrados no óleo cru (e.g. ácidos graxos e naftênicos, tióis, mercaptanas etc) e que as interações dos metais com os complexantes orgânicos (não porfirínicos) sejam semelhantes àquelas das espécies presentes no padrão organometálico Conostan S-21<sup>®</sup>, este padrão foi usado como modelo para investigar a eficiência de extração de espécies organometálicas (não porfirínicas) no meio de estudo.

#### **3.4.2.2. Separação de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru usando extração por ponto nuvem**

Com o objetivo de avaliar a separação das espécies porfirínicas de Fe, Ni e V no óleo cru, foi realizado um estudo envolvendo quebra da emulsão por meio de aquecimento em banho-maria à 80°C, durante 5 min, a partir da emulsão de óleo cru. Visando melhora na separação das fases, também foi avaliada centrifugação a 1000 rpm, durante 5 min.

Utilizando o mesmo procedimento foi realizada a extração em ponto nuvem para soluções de referência à base de óleo (Conostan S-21<sup>®</sup>), contendo 100 µg L<sup>-1</sup> de espécies organometálicas de Fe, Ni e V, e para uma solução aquosa contendo 100 µg L<sup>-1</sup> de Fe(III), Ni(II) e V(II), ambas em presença de 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup>. Adicionalmente, uma emulsão foi preparada na presença de óleo cru com e

sem adição de  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de espécies Fe, Ni e V do padrão à base óleo e  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de Fe(III), Ni(II) e V(II) da solução aquosa. Todas as soluções para as determinações totais nas emulsões e nas frações foram analisadas no SIMAAS.

É importante ressaltar que as metaloporfirinas não são as únicas espécies organometálicas presentes no petróleo, pois existem inúmeros compostos orgânicos que também podem estar associados aos metais, como por exemplo, sais de ácidos graxos e naftênicos (GRUBER *et al.*, 2012), tióis, mercaptanas, entre outros (CAUMMETTE *et al.*, 2009a). Sendo assim, o fracionamento das espécies de Fe, Ni e V em orgânicos e inorgânicos, não fornece informação suficiente para o conhecimento da concentração total de metaloporfirinas. Por este motivo, estudos adicionais foram realizados visando à diferenciação de espécies orgânicas porfirínicas daquelas inorgânicas e orgânicas não porfirínicas.

#### **3.4.2.3. Influência da acidez na extração das espécies inorgânicas e organometálicas (não porfirínicas)**

Com o objetivo de avaliar a eficiência de extração dos metais fracamente ligados aos compostos organometálicos (não porfirínicos), foi preparada uma emulsão contendo  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  das espécies organometálicas de Fe, Ni e V do padrão base de óleo (Conostan S-21<sup>®</sup>) em meio de 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> e em diferentes concentrações (0,1; 0,3 e 0,5 mol L<sup>-1</sup>) de HCl. As emulsões foram analisadas para determinações totais dos elementos e, após CPE, para determinações dos elementos nas fases aquosas. Um estudo semelhante foi feito com, aproximadamente,  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de Fe, Ni e V, a partir dos padrões de FeCITPP, NiTPP e VOOEP, preparadas em meio de clorofórmio. Nesse caso, o objetivo foi

avaliar a estabilidade das porfirinas no meio ácido e a eficiência de extração das mesmas por CPE.

#### **3.4.2.4. Influência de clorofórmio na separação das fases**

Devido à dificuldade de separação do sistema Triton X-100<sup>®</sup>, hexano e amostra em apenas duas fases, clorofórmio também foi testado como diluente do óleo cru. Nesse caso, o procedimento de preparo da emulsão, visando à extração das metaloporfirinas, foi reavaliado na presença de clorofórmio no lugar de hexano. Para isso, variaram-se os volumes de clorofórmio de 100 a 600  $\mu\text{L}$ , correspondendo às concentrações de 0,4 a 2,4% ( $\text{v v}^{-1}$ ), mantendo a concentração de Triton X-100<sup>®</sup> em 6% ( $\text{m v}^{-1}$ ) e massa de óleo cru em 200 mg (volume final de 25 mL). As condições de formação do ponto nuvem foram mantidas, com aquecimento em banho-maria a 80°C e centrifugação a 1000 rpm, durante 15 min.

#### **3.4.2.5. Separação por ultracentrifugação para determinação de metaloporfirinas**

A separação da fase pesada do óleo cru da emulsão foi investigada usando-se ultracentrifugação a 13200 rpm, durante 15 min, a temperatura de 20°C. Para isso, uma emulsão contendo 200 mg de óleo cru, 1,6% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de clorofórmio e 6% ( $\text{m v}^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> foi preparada e, após agitação manual, uma alíquota de 1,5 mL desta emulsão foi separada em microtubo com fundo cônico para a ultracentrifugação. Para avaliar a eficiência do procedimento de ultracentrifugação, o mesmo procedimento foi realizado com adição de 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Fe, Ni e V na forma

inorgânica e  $63 \mu\text{g L}^{-1}$  de Fe (FeCITPP),  $53 \mu\text{g L}^{-1}$  de Ni (NiTPP) e  $81 \mu\text{g L}^{-1}$  de V (VOOEP). Os elementos Fe, Ni e V foram determinados no sobrenadante da emulsão após ultracentrifugação por SIMAAS.

### **3.4.3. Separação de componentes do óleo cru por cromatografia líquida clássica**

Com o intuito de confirmar o método de extração proposto foi utilizado um método clássico de separação (método SARA) para comparação. Esse método é baseado na separação das frações do óleo cru de acordo com as diferentes solubilidades em hexano, diclorometano e metanol. Para isso, inicialmente o óleo cru foi aquecido em estufa a  $80^{\circ}\text{C}$ , durante 24 h, para evitar variações no balanço de massas devido à evaporação de hidrocarbonetos leves sem conteúdo metálico (DUYCK *et al.*, 2002).

Conforme sugerido por Duyck *et al.* (2002) e Vale *et al.* (2008), o fracionamento do óleo cru foi realizado pela precipitação dos asfaltenos com n-heptano e posterior separação da fração solúvel (maltenos), composta por saturados, aromáticos e resinas. A separação cromatográfica dos maltenos foi realizada em uma bureta de 50 mL, preenchida com Silicagel<sup>®</sup> (63-200 mm, Merck), ativada a  $150^{\circ}\text{C}$ , durante 3 h. A altura da coluna foi de 50 cm.

A precipitação dos asfaltenos foi realizada com adição de 40 mL de n-heptano em cerca de 1 g de óleo cru contido em um béquer de vidro de 50 mL. Em seguida, a mistura foi aquecida a  $90^{\circ}\text{C}$  durante 1 h em chapa aquecedora, sendo posteriormente centrifugada (1 min) e o precipitado separado. O precipitado foi lavado com n-heptano a quente por mais duas vezes. O volume da fração solúvel

em n-heptano foi reduzido a 2 mL pela evaporação do solvente e introduzido na cabeça da coluna cromatográfica, preenchida com Silicagel<sup>®</sup>. Em seguida, a fração dos maltenos foi submetida à separação sequencial com os seguintes eluentes: (i) 25 mL de hexano, (ii) 15 mL de hexano + 10 mL de diclorometano, (iii) 50 mL de diclorometano e (iv) 50 mL de metanol (VALE *et al.*, 2008). Essas frações foram coletadas, sendo uma parte separada para determinação dos elementos Fe, Ni e V por SIMAAS e outra parte diluída apropriadamente com metanol e analisada por RP-HPLC.

O precipitado foi dissolvido em tolueno (volume final = 5 mL) e 400 µL da solução resultante foi utilizado para preparar uma emulsão com 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup>. Em seguida, a emulsão foi ultracentrifugada para confirmação da separação dos asfaltenos pelo método proposto. A fase aquosa foi analisada por SIMAAS.

Uma alíquota da solução dos asfaltenos diluídos em tolueno foi diretamente utilizada para determinação de Fe, Ni e V por SIMAAS.

#### **3.4.4. Separação por cromatografia líquida de alta eficiência**

Para realização das separações cromatográficas foram estudados diferentes vazões e solventes como fase móvel, sejam puros ou misturados em modo gradiente ou isocrático. As vazões avaliadas foram 0,1; 0,4, 0,5 e 1 mL min<sup>-1</sup> e os solventes acetonitrila, água, clorofórmio e metanol.

Foram feitas separações cromatográficas, com detecção UV-Vis (400 nm), de soluções padrão de porfirinas de Fe, Ni e V, das eluições provenientes da separação cromatográfica em coluna Silicagel<sup>®</sup> (SARA) e do sobrenadante, após ultracentrifugação da emulsão do óleo cru.

Com o intuito de melhorar a detectabilidade, as porfirinas de Fe, Ni e V contidas no sobrenadante da emulsão, após ultracentrifugação, foram pré-concentradas por meio de extração líquido-líquido com clorofórmio, previamente a análise cromatográfica. Para isso, uma emulsão contendo 200 mg de óleo cru (volume final de 25 mL) foi separada em 12 tubos eppendorf<sup>®</sup>, em volumes de 1,5 mL cada. A seguir, foi empregado o procedimento de ultracentrifugação com posterior separação de 1 mL do sobrenadante de cada frasco para outro de 15 mL (tubo Falcon<sup>®</sup>). Desta forma, foram obtidos 12 mL de solução aquosa contendo as porfirinas. A pré-concentração das mesmas foi realizada empregando-se extração líquido-líquido (LLE) com adição de 2 mL de clorofórmio aos 12 mL da solução aquosa seguida de agitação manual vigorosa por cerca de 10 segundos. A fim de remover o conteúdo de Triton X-100<sup>®</sup>, a fase orgânica (clorofórmio) foi lavada três vezes com 10 mL de água desionizada.

O eluído da separação cromatográfica foi coletado em frações de 0,5 mL para posterior determinação dos elementos por SIMAAS.

#### **3.4.5. Determinação de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru**

Para a determinação das porfirinas de Fe, Ni e V uma emulsão contendo 200 mg de óleo cru, 6% ( $m v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup>, 1,6% ( $v v^{-1}$ ) de clorofórmio e 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl foi preparada. Uma fração de 1,5 mL desta emulsão foi ultracentrifugada para separação dos orgânicos pesados e particulados e outra fração de 1,5 mL foi aquecida a 80°C, durante 5 min, para CPE das porfirinas, orgânicos pesados, orgânicos leves e particulados.

O sobrenadante e a fase aquosa, obtidos respectivamente por ultracentrifugação e CPE, foram analisados por SIMAAS. As concentrações determinadas no sobrenadante subtraídas das concentrações determinadas na fase aquosa forneceram as concentrações de porfirinas de Fe, Ni e V na amostra de óleo cru.



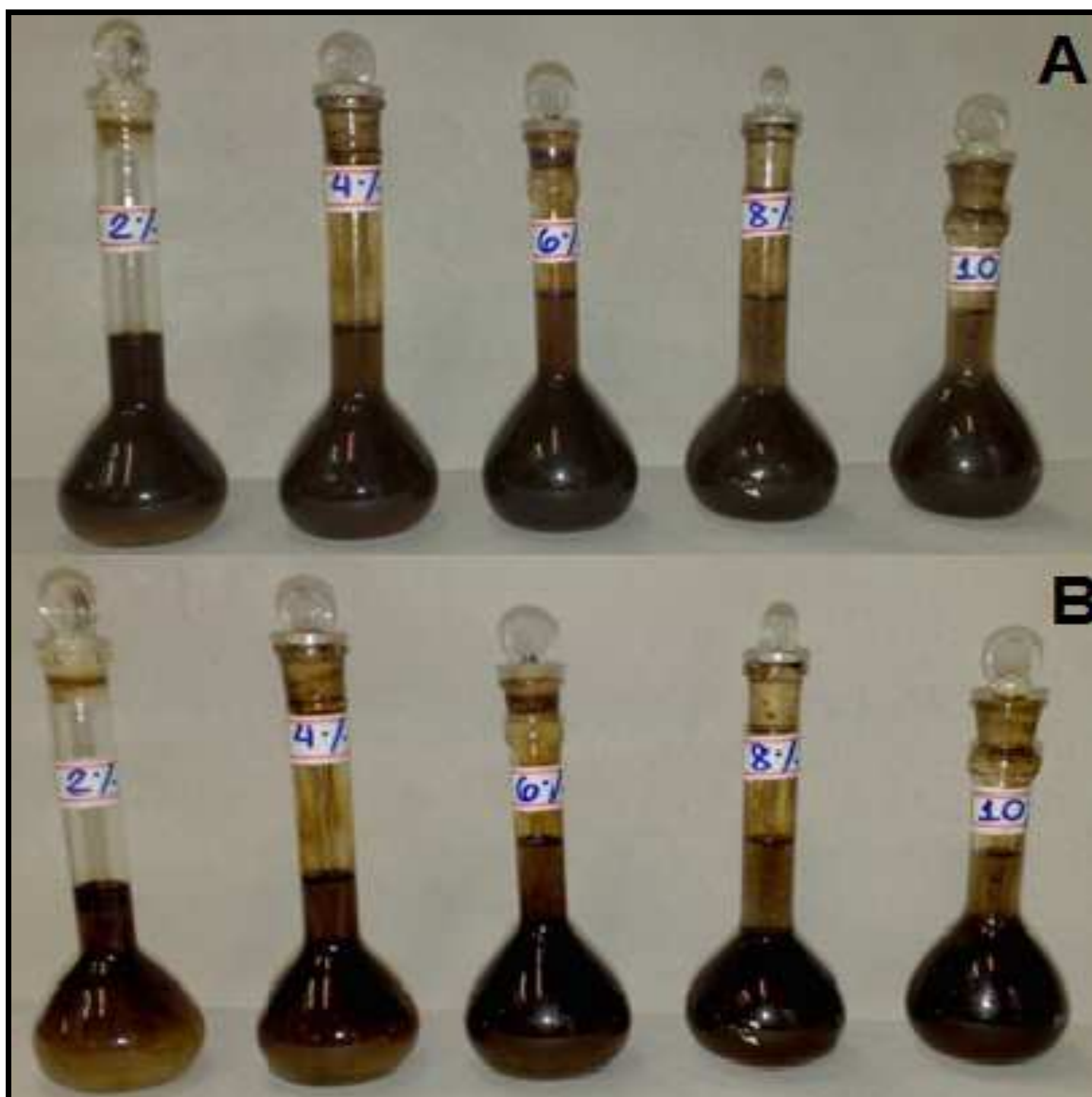
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. Método para a determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V em óleo cru

#### 4.1.1. Preparo de amostra

As otimizações do preparo de amostra para a determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V foram feitas, inicialmente, com o material de referência de óleo residual de óleo (SRM 1634c), empregando hexano e Triton X-100<sup>®</sup> para a formação da emulsão. Na Figura 5 são apresentadas fotografias das emulsões preparadas com 2, 4, 6, 8 e 10% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup>, logo após o preparo (Figura 5A) e após 30 minutos de repouso (Figura 5B). Neste estudo a massa de óleo foi fixada em 100 mg e a concentração de hexano em 2% (v v<sup>-1</sup>).

A Figura 5A permite constatar que em todas as condições avaliadas, imediatamente após o preparo, foi possível observar a formação de emulsão óleo-água. Em todos os casos, a concentração de Triton X-100<sup>®</sup> estava acima da concentração micelar crítica (CMC ~ 0,24 mmol L<sup>-1</sup>; 0,016% m v<sup>-1</sup>) (PAUL *et al.*, 2013). Entretanto, as emulsões formadas com menores concentrações do surfactante (2 e 4% m v<sup>-1</sup>) permaneceram estáveis por apenas 15 min e aquelas com maiores concentrações de surfactante (6, 8 e 10% m v<sup>-1</sup>) permaneceram estáveis por até 30 min (Figura 5B). Com base nesses resultados, a concentração de 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> foi fixada para os estudos posteriores por ser a menor concentração do surfactante capaz de estabilizar até 100 mg de óleo residual por mais de 30 minutos. Adicionalmente, o emprego de 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> gerou menor branco analítico, em comparação às concentrações de 8 e 10%, sobretudo para o sinal de Fe.



**Figura 5.** Fotografias de emulsões com 100 mg de óleo cru, 2% ( $v v^{-1}$ ) de hexano e diferentes concentrações de Triton X-100<sup>®</sup>: (A)  $t = 0$  min e (B)  $t = 30$  min.

Devido à elevada viscosidade, a dissolução direta do óleo residual em Triton X-100<sup>®</sup> não foi possível. O óleo permanecia adsorvido às paredes do balão volumétrico ou do frasco de polipropileno, prejudicando o preparo da emulsão. Por isso, foi investigada a influência da diluição do óleo com um solvente. Estudos prévios mostraram que hexano facilita a dissolução do óleo e não prejudica a formação da emulsão com Triton X-100<sup>®</sup> (NOGUEIRA, 2006). Adicionalmente, hexano é um solvente com alta volatilidade (FLICK, 1998), o que facilita sua

evaporação durante o programa de aquecimento no forno de grafite. Portanto, hexano foi essencial para a diluição do óleo, facilitando a emulsificação e favorecendo a repetibilidade do método.

Na Figura 6 são apresentadas fotografias de emulsões preparadas com 6% ( $\text{m v}^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> e 100 mg de óleo, usando diferentes concentrações de hexano (0,5 – 10%  $\text{v v}^{-1}$ ). Nos instantes iniciais da preparação das emulsões pode-se verificar que, na ausência de hexano, a dissolução do óleo no Triton X-100<sup>®</sup> é prejudicada (Figura 6A). Após 30 min de repouso ocorreu separação de fases para concentrações de 4% a 10% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de hexano (Figura 6B). Nesses casos, pode-se afirmar que as concentrações de Triton X-100<sup>®</sup> não foram suficientemente elevadas para manter a grande quantidade de conteúdo orgânico (óleo + hexano) estabilizado no interior das micelas, ocorrendo, portanto, separação das fases. Para concentrações de 0,5% a 2% ( $\text{v v}^{-1}$ ) a emulsão permaneceu estável por mais de 30 min. Considerando a estabilidade da emulsão, o menor conteúdo orgânico e a menor geração de resíduo, a concentração de 0,5% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de hexano foi adotada para os estudos subsequentes.

Para avaliar o efeito da quantidade máxima de óleo possível de ser estabilizada em 6% ( $\text{m v}^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> e 0,5% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de hexano, foram preparadas emulsões com diferentes massas de óleo (15 a 160 mg). As emulsões preparadas com massas superiores a 100 mg foram instáveis, ocorrendo separação das fases após 15 min. Para as massas entre 15 e 100 mg foi possível preparar emulsões estáveis por pelo menos 30 min. No entanto, a melhor condição de trabalho foi verificada por meio de análise das emulsões por GF AAS.

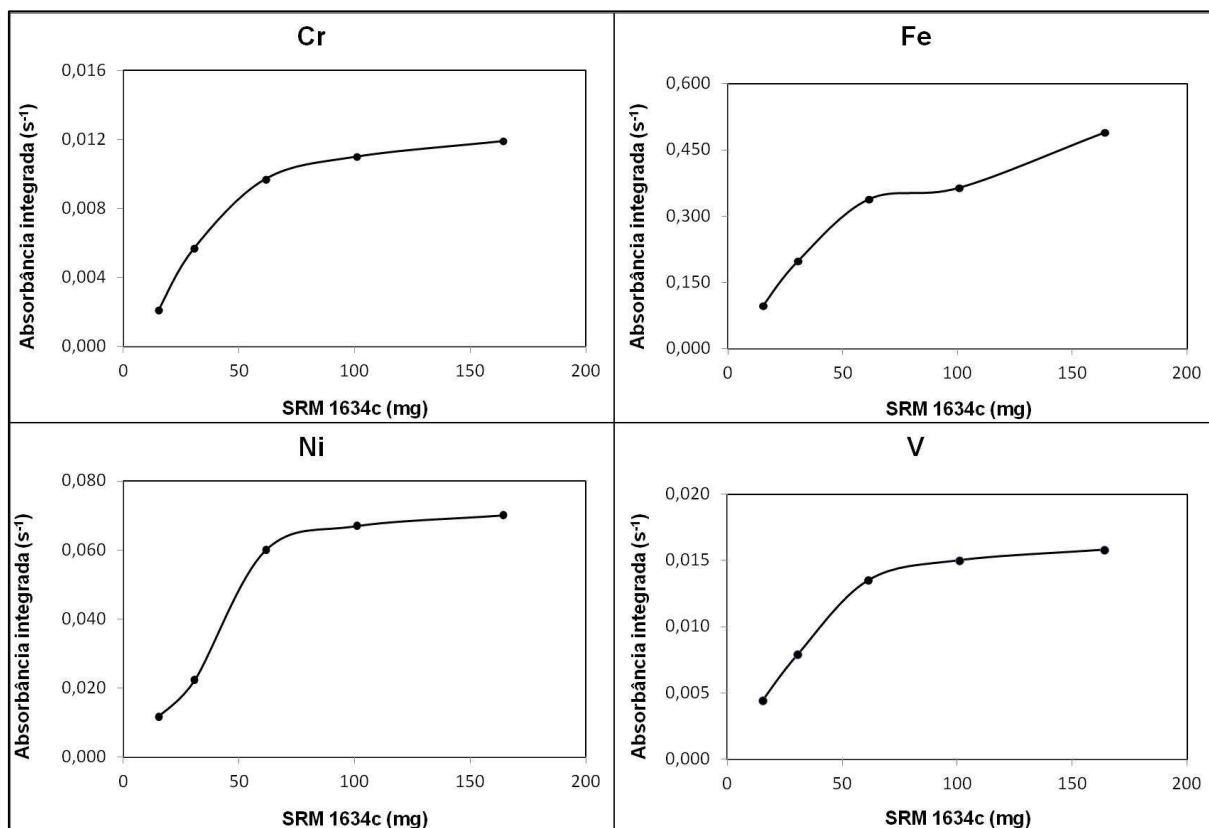


**Figura 6.** Fotografias de emulsões com 100 mg de óleo cru, 6% ( $\text{m v}^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> e diferentes concentrações de hexano: 0; 0,5; 1; 2; 4; 6; 8 e 10% ( $\text{v v}^{-1}$ ): (A)  $t = 0$  min. e (B)  $t = 30$  min.

Como pode ser observado na Figura 7, os sinais de absorvância de Cr, Fe, Ni e V são diretamente proporcionais às massas de óleo no intervalo de 15 a 60 mg. Contudo, para massas maiores do que 100 mg há perda da linearidade.

A comparação dos resultados obtidos com os valores certificados e de referência mostrou recuperações adequadas (97-105%) para Cr, Fe, Ni e V nas emulsões com massas de até 60 mg do óleo. Portanto, para o preparo da amostra via emulsão visando à determinação de Cr, Fe, Ni e V, recomenda-se utilizar massas em torno de 60 mg de óleo cru, 125  $\mu\text{L}$  de hexano e 7,5 mL de solução de Triton X-

100<sup>®</sup> (20% m v<sup>-1</sup>) com adição de água desionizada até volume final de 25 mL. Nessa condição, foi obtida uma emulsão de óleo cru suficientemente estável, não produzindo erros de amostragem e efeito de matriz nas medidas por forno de grafite.



**Figura 7.** Valores de absorbância dos elementos para emulsões preparadas com diferentes massas de SRM 1634c em 0,5% (v v<sup>-1</sup>) de hexano e 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup>.

Sendo assim, a composição final da emulsão para a determinação de Cr, Fe, Ni e V é 60 mg de óleo cru; 0,5% (v v<sup>-1</sup>) de hexano e 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup>.

#### 4.1.2. Otimização do programa de aquecimento do forno de grafite

Devido às características refratárias dos elementos Cr, Fe, Ni e V não foram observadas mudanças significativas nas temperaturas de pirólise dos mesmos, na ausência e presença dos modificadores químicos estudados. Entretanto, durante os estudos de otimização do programa de aquecimento, empregando emulsão de óleo cru foi possível verificar que em presença dos modificadores de 10 µg de Pd ou 20 µg de Pd ocorreu aumento dos sinais de absorbância de Ni e V, em comparação com aqueles observados na ausência desses modificadores. No caso do Cr, o sinal de absorbância foi praticamente o mesmo na presença de 10 µg de Pd e foi reduzido na presença de 20 µg de Pd. Nas mesmas condições, o sinal de absorbância de Fe foi drasticamente reduzido. No caso do Ni e V, o aumento do sinal na presença dos modificadores está relacionado com a estabilidade térmica de espécies organometálicas voláteis desses elementos presentes no óleo cru (AMORIM *et al.*, 2007a). No caso do Cr e Fe a formação de intermetálicos com o Pd pode justificar a queda dos sinais analíticos, sobretudo na presença de maior concentração do modificador (WELZ; SPERLING, 1999). Quando Mg foi incorporado aos modificadores (10 µg de Pd + 5 µg de Mg e 20 µg de Pd + 10 µg de Mg) foi observado aumento dos sinais analíticos de Cr, Ni e V e persistiu a diminuição para Fe. O modificador químico de 10 µg de Mg também foi investigado e aumentou os sinais de absorbância para todos os elementos, inclusive para o Fe, provavelmente devido à formação de intermetálicos. Porém, não foi observada mudança na temperatura de pirólise de nenhum dos elementos em presença desse modificador.

Nas determinações simultâneas por SIMAAS é imperativo que sejam adotadas condições de compromisso tanto de temperatura de pirólise como de

atomização, buscando a maior razão sinal/ruído e, conseqüentemente, sensibilidade. Por esse motivo, a temperatura de atomização escolhida foi 2500°C, com o intuito de obter a melhor eficiência de atomização para o elemento mais refratário do grupo (V), preservando a sensibilidade do elemento mais volátil (Fe).

É importante destacar que com todos os modificadores foi necessário empregar a máxima temperatura admitida pelo equipamento na etapa de limpeza (2600°C) e longo tempo de patamar (10s), visando minimizar o efeito memória observado para V. Esse comportamento está relacionado à formação de espécies de difícil atomização (e.g. carbeto de vanádio - VC).

Considerando que os melhores resultados, em termos da magnitude dos sinais de absorvância e das temperaturas de pirólise para todos os elementos foram obtidos na presença de 10 µg de Mg, tanto em presença da emulsão como em presença de solução analítica de referência, esse modificador químico foi escolhido para os estudos subseqüentes. O programa de aquecimento adotado para a determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V, usando plataforma integrada e 10 µg de Mg como modificador químico está apresentado na Tabela 4.

**Tabela 4.** Programa de aquecimento do forno de grafite para determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V em óleo cru

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Vazão de Ar (mL/min)	Leitura
Secagem 1	110	10	20	250	Não
Secagem 2	130	5	30	250	Não
Pirólise	1400	10	20	250	Não
Atomização	2500	0	5	0	Sim
Limpeza	2600	0	10	250	Não

Na tentativa de aumentar os sinais analíticos de absorvância para V e minimizar o efeito memória usando 10 µg de Mg e o programa de aquecimento descrito na Tabela 4, foi avaliado o uso do tubo de grafite sem a plataforma integrada. Nessa condição, ocorreu um pequeno aumento no sinal analítico de V devido à maior taxa de aquecimento, visto que a atomização ocorreu a partir da parede do tubo de grafite. Porém, para os demais analitos houve perda de sinal, o que mostra que para esses, a isothermicidade da fase gasosa no interior do tubo é mais importante do que a taxa de aquecimento. Portanto, a tentativa de utilizar um método sem a plataforma integrada foi descartada.

Estudo prévio mostrou que carbeto de nióbio (NbC) é efetivo na proteção da superfície da plataforma de grafite contra reações químicas entre componentes da matriz e carbono (SOUZA e OLIVEIRA, 2010). Esse composto (NbC) tem elevado ponto de fusão (3490°C) o que favorece o seu emprego como modificador permanente em programas de aquecimento que necessitam de elevadas temperaturas de atomização e limpeza. Adicionalmente, o recobrimento da superfície da plataforma com um filme de NbC minimiza o contato do analito com o grafite, evitando a formação de carbeto para aqueles elementos que apresentam esta tendência. Nesse sentido, foi investigado o uso de NbC como modificador permanente para evitar a formação de carbeto de vanádio, com a finalidade de aumentar a sensibilidade.

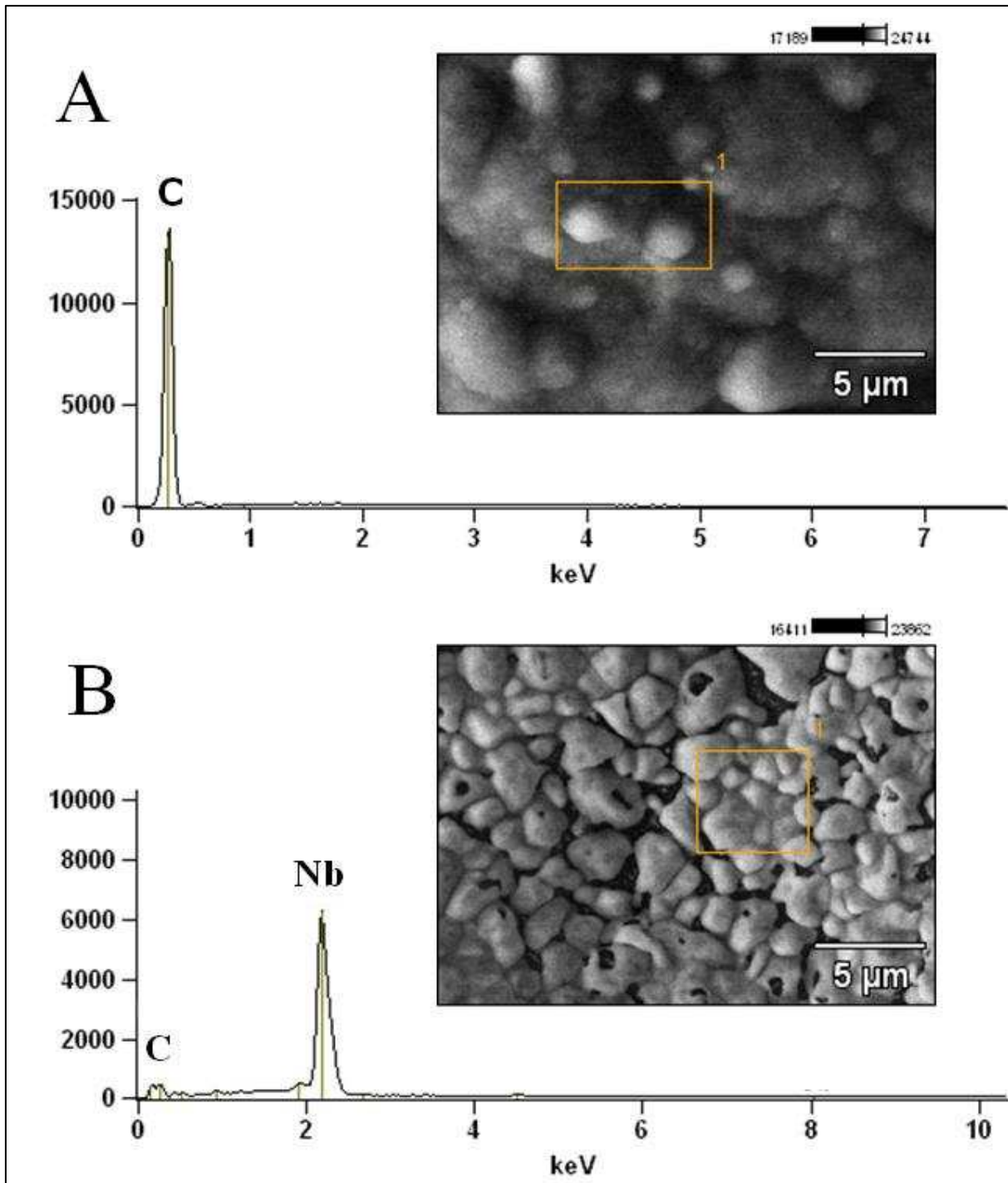
A modificação da plataforma de grafite seguiu o mesmo procedimento previamente proposto por Souza e Oliveira (2010). Alíquotas de 50 µL de solução 1000 mg L<sup>-1</sup> de Nb(V) em 1% (v v<sup>-1</sup>) de HNO<sub>3</sub> e 1% (v v<sup>-1</sup>) HF foram injetadas no tubo de grafite e um programa de aquecimento apropriado foi utilizado para geração de



NbC. Após completada a modificação, a massa de Nb depositada foi estimada em 350  $\mu\text{g}$ .

Para investigar a eficiência da modificação foi realizado um estudo da superfície da plataforma de grafite, sem e com deposição de NbC, empregando Microscopia Eletrônica de Varredura (SEM) e Espectrometria de Raio-X com Energia Dispersiva (EDS), conforme mostrado na Figura 8. Como pode ser observado nas Figuras 8A e 8B, a modificação com NbC foi muito eficiente, recobrando completamente a superfície do grafite. Nas regiões destacadas da Figura 8 foram obtidos espectros que revelaram a presença de carbono na plataforma não modificada e Nb na região modificada. Adicionalmente, o espectro da Figura 8B mostra que ocorreu redução significativa do sinal de carbono. Embora a informação obtida pela técnica EDS esteja relacionada ao Nb, foi confirmado, por difração de raio-X, a presença de NbC nesse filme (SOUZA; OLIVEIRA, 2010).

Inicialmente, o efeito do modificador permanente (NbC) foi avaliado, na ausência e presença de 10  $\mu\text{g}$  de Mg, sobre as temperaturas de pirólise e sinais analíticos de absorvância dos elementos. Em todos os casos, não foram verificadas alterações nas temperaturas de pirólise em relação àquelas obtidas anteriormente. Entretanto, as intensidades dos sinais analíticos de absorvância para uma solução de referência (50  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) aumentou para todos os elementos. Para confirmar se esse aumento nos sinais de absorvância iria refletir em melhora de sensibilidade, foi avaliada a influência do modificador permanente NbC obtendo-se curvas analíticas de calibração. Nesse caso, o modificador NbC foi combinado com a co-injeção de 10  $\mu\text{g}$  de Mg, empregando o programa de aquecimento descrito da Tabela 4. Os coeficientes angulares das curvas analíticas de calibração obtidas para cada elemento estão descritos na Tabela 5.



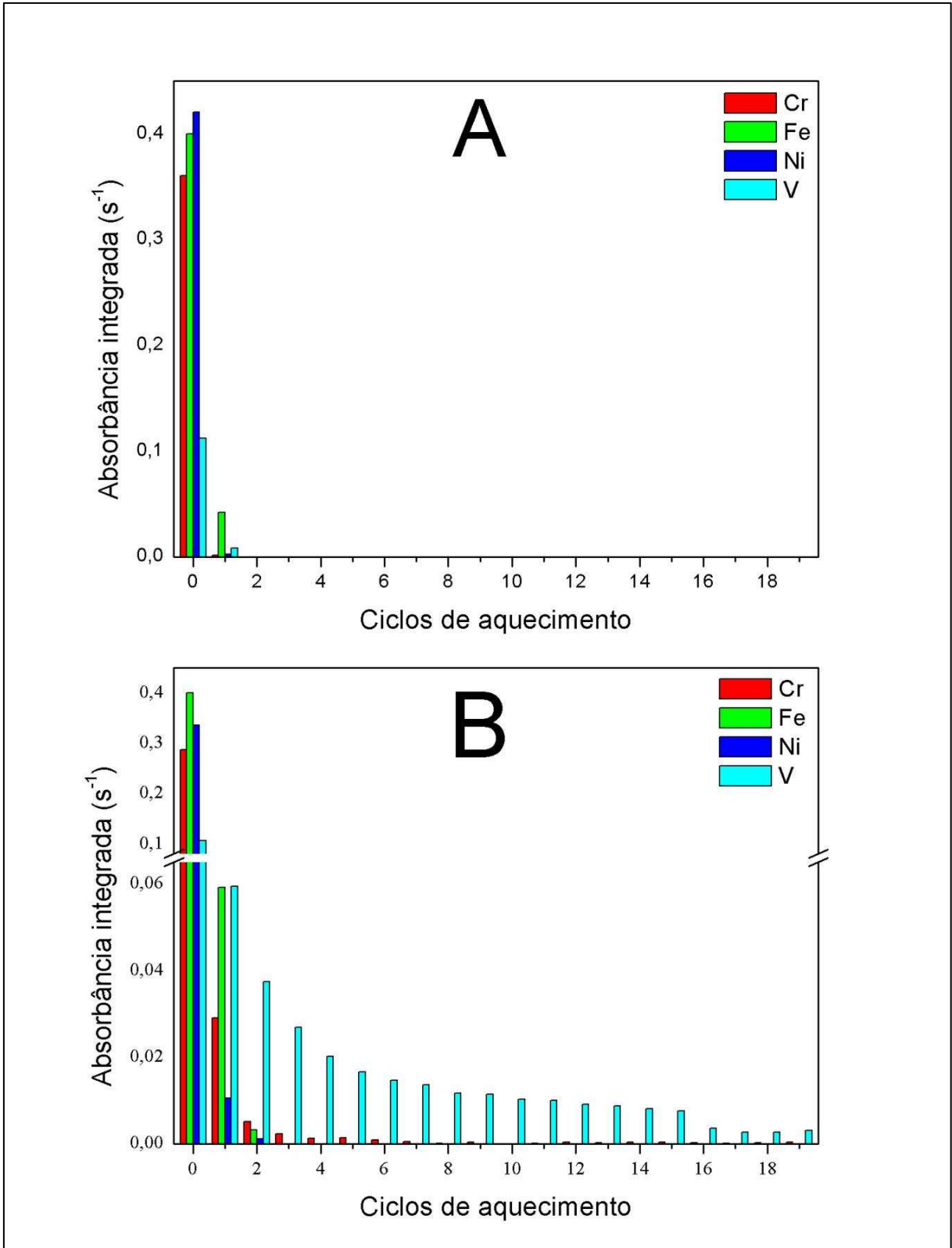
**Figura 8.** Análise da superfície da plataforma de grafite sem (A) e com (A) NbC por SEM e EDS. Condição de operação: tensão de aceleração: 15,0 kV e Ampliação: 5000X.

**Tabela 5.** Influência de NbC na sensibilidade de Cr, Fe, Ni e V

Elemento	Coeficientes angulares das curvas analíticas	
	Tubo modificado com NbC	Tubo não modificado
Cr	0,0071	0,0084
Fe	0,0021	0,0023
Ni	0,0016	0,0021
V	0,00005	0,00008

A comparação dos coeficientes angulares das curvas analíticas obtidas com o tubo modificado e não modificado mostra que, diferentemente do desejado, não houve aumento da sensibilidade para nenhum dos analitos. Na investigação desse efeito foi observada a contaminação da solução de Nb(V) com os analitos. Nesse caso, embora os sinais individuais de absorvância tenham sido maiores, o mesmo não refletiu nas inclinações das curvas analíticas.

Além da contaminação do filme pelos elementos, outro problema observado com o uso do NbC como modificador permanente foi o efeito memória. Para essa constatação, alíquotas de 20  $\mu\text{L}$  de emulsão de óleo cru foram amostradas em tubo com plataforma sem e com modificação (NbC), usando o programa de aquecimento descrito na Tabela 4. Nos dois casos, vários ciclos de aquecimento, com os tubos vazios, sucederam a essas amostragens, e os resultados dos sinais de absorvância estão mostrados na Figura 9. Não foi observado efeito de memória quando o tubo com plataforma não modificada foi utilizado (Figura 9A). No entanto, com a modificação com NbC, para o V e Cr, mesmo após 20 ciclos de aquecimento ainda era possível observar sinais de absorvância desses elementos. Em menor proporção, o mesmo foi observado para Fe e Ni (Figura 9B).



**Figura 9.** Avaliação do efeito memória para Cr, Fe, Ni e V em tubo de grafite não modificado (A) e modificado com NbC (B), onde o ciclo 0 corresponde a análise da emulsão do óleo (SRM 1634c) e os demais ciclos a queimas com o tubo vazio.

Nos dois casos (plataforma sem e com NbC) foi notado que o tempo de vida do tubo de grafite influenciou diretamente nas sensibilidades de Cr, Ni e V. Tubos com mais de 350 ciclos de aquecimentos forneceram sinais de absorbância inferiores a cerca de 50% para Cr, 60% para Ni e 90% para V, quando comparados com tubo novos. Dessa forma, foi verificado que um tubo de grafite pode ser utilizado até cerca de 200 ciclos sem perdas significativas nos sinais analíticos para a determinação desses elementos.

Sendo assim, foi adotado o programa de aquecimento descrito na Tabela 4 para a determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V, usando tubo de grafite com plataforma integrada e 10 µg de Mg como modificador químico co-injetado.

#### **4.1.3. Avaliação dos parâmetros analíticos**

Após a otimização do programa de aquecimento e das condições de preparo da amostra, foram construídas curvas analíticas de calibração para Cr, Fe, Ni e V em meio de 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup>. Os parâmetros analíticos estão apresentados na Tabela 6.

O SRM 1634c utilizado para avaliar a exatidão do método proposto tem valores certificados apenas para Ni e V. No entanto, há trabalhos que utilizaram o mesmo material para determinação de Cr e Fe. Assim, para avaliação da exatidão dos resultados para esses dois elementos foram comparados os resultados obtidos neste trabalho com aqueles reportados na literatura. Os resultados da análise do material de referência certificado estão apresentados na Tabela 7.

**Tabela 6.** Parâmetros analíticos do método proposto para determinação simultânea de Cr, Fe, Ni e V em óleo cru

Parâmetros	Cr	Fe	Ni	V
Intervalo ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,5 – 15	25 – 100	10 – 40	25 – 100
$b$ (s L $\mu\text{g}^{-1}$ )*	0,00779	0,00215	0,00235	0,00046
$r^2$	0,99498	0,99879	0,99463	0,99343
LOD ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,13	4,3	2,5	2,3
LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,07	2,2	1,2	1,2
LOQ ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	0,39	13	7,5	6,9
LOQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,21	6	3	3
$m_0$ (pg)	19	31	44	149

\* coeficiente angular

**Tabela 7.** Resultados da determinação de Cr, Fe Ni e V no SRM 1634c

Elemento	Certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Encontrado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Adicionado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Cr	-	0,27 $\pm$ 0,02	2	98
Fe	-	40 $\pm$ 3	20	97
Ni	17,54 $\pm$ 0,21	17,3 $\pm$ 0,3	15	103
V	28,19 $\pm$ 0,40	28,2 $\pm$ 0,7	15	96

<sup>a</sup>Valor de referência (0,270  $\pm$  0,007) informado por (WONDIMU, 2000).<sup>b</sup>Valor de referência (40  $\pm$  0,5) informado por (CHAVES *et al.*, 2008).

Os valores determinados, mostrados na Tabela 7, concordam com os valores certificados (Ni e V) e reportados (Cr e Fe) a um nível de confiança de 95%, quando aplicado o teste  $t$  de Student. Adicionalmente, as ótimas recuperações obtidas com o teste de adição atestam que não houve interferência da matriz.

#### 4.1.4. Análise das amostras

O método proposto foi aplicado a duas amostras de óleo cru de mesma origem, sendo que uma delas sofreu processo de dessalgação (retirada de sais dissolvidos) na refinaria. Na Tabela 8 estão apresentados os resultados das análises.

**Tabela 8.** Resultados das determinações de Cr, Fe, Ni e V nas amostras de óleo cru sem (C1) e com dessalgação (C2)

	C1			C2		
	Analisado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Adicionado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Rec. (%)	Analisado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Adicionado ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Rec. (%)
Cr	< 0,21	1	104	$0,30 \pm 0,01$	1	98
Fe	< 6,45	15	95	< 6,45	15	105
Ni	$1,82 \pm 0,09$	15	95	$2,53 \pm 0,04$	15	105
V	< 3,45	15	108	< 3,45	15	106

Ao se comparar os resultados das amostras, percebe-se que as concentrações dos analitos na amostra dessalgada são maiores, o que pode sugerir contaminação durante o processo de dessalgação do óleo, uma vez que esses elementos são componentes de muitas ligas metálicas utilizadas em processos químicos. Contudo, essa hipótese não foi confirmada por falta de amostras de mesma origem. Todas as recuperações encontradas para cada elemento confirmam a ausência de interferência

## **4.2. Método para a determinação simultânea de Co, Cu, Pb e Se em óleo cru, gasolina e diesel**

### **4.2.1. Preparo de amostra**

As concentrações dos elementos Co, Cu, Pb e Se em óleo cru, gasolina e diesel são geralmente menores do que aquelas determinadas para Cr, Fe, Ni e V em óleo cru. Sendo assim, a possibilidade de se utilizar maiores massas de amostra para o preparo de emulsões foi reavaliada. Emulsões com massas crescentes de 100 a 1000 mg de óleo cru foram preparadas em concentrações de 6% ( $m v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> e 0,5% ( $v v^{-1}$ ) de hexano (somente para o óleo cru). Nesse caso, o uso de agitação ultrassônica das misturas óleo-água foi investigado.

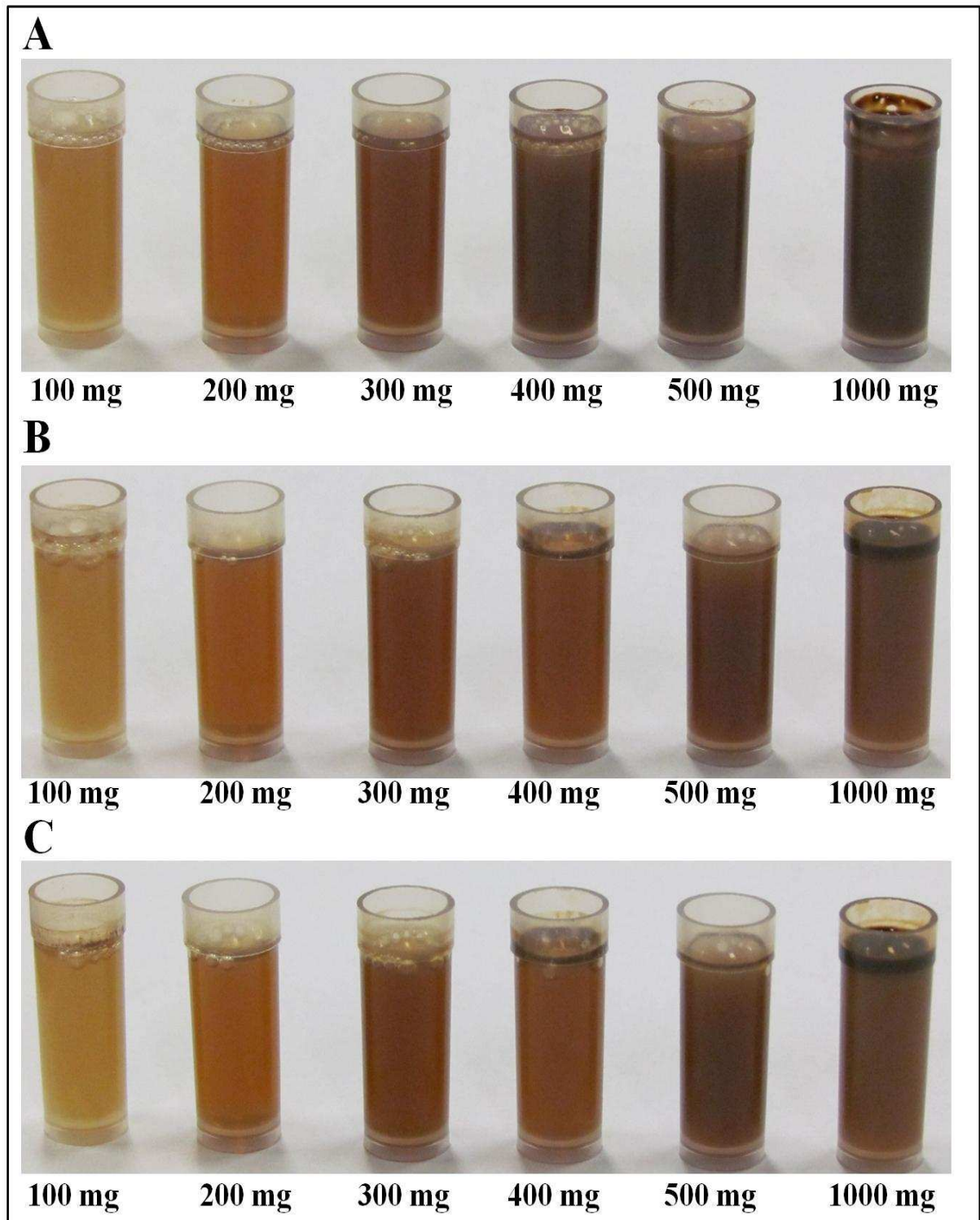
Sem agitação ultrassônica, as emulsões preparadas com massas de óleo cru de 100 mg e 200 mg foram estáveis, após mistura dos reagentes e agitação manual, por até 5 min. Nessas condições, para as demais massas (300 mg a 1000 mg) não foi possível obter emulsões estáveis. Quando todas essas misturas foram submetidas à agitação ultrassônica, por até 1 h, não foi observado aumento no tempo de estabilidade daquelas preparadas com massas 100 mg e 200 mg e tampouco foi observada estabilidade para as demais. Por outro lado, quando a agitação ultrassônica, durante 30 min, foi empregada logo após a mistura das massas de óleo cru com 125  $\mu$ L de hexano e 7,5 mL de Triton X-100<sup>®</sup> (20%  $m v^{-1}$ ), todas as emulsões, exceto aquela contendo 1000 mg, foram estáveis logo após a diluição com água para volume final de 25 mL. O aumento do tempo de agitação por até 1 h não produziu efeito significativo em relação aquele observado para 30 min.



Acredita-se que a agitação ultrassônica, na solução mais concentrada de Triton X-100<sup>®</sup> (20% m v<sup>-1</sup>), induziu a formação de microgotas de óleo cru e facilitou a estabilização das mesmas no meio micelar (EBERTH; MERRY, 1983). No caso do emprego da agitação ultrassônica das emulsões previamente diluídas, acredita-se que, apesar de ocorrer a formação de micro gotas de óleo cru, a estabilização das mesmas ficou prejudicada em um meio micelar mais diluído. Assim, o procedimento de agitação ultrassônica antes da etapa de diluição foi empregado no preparo das emulsões.

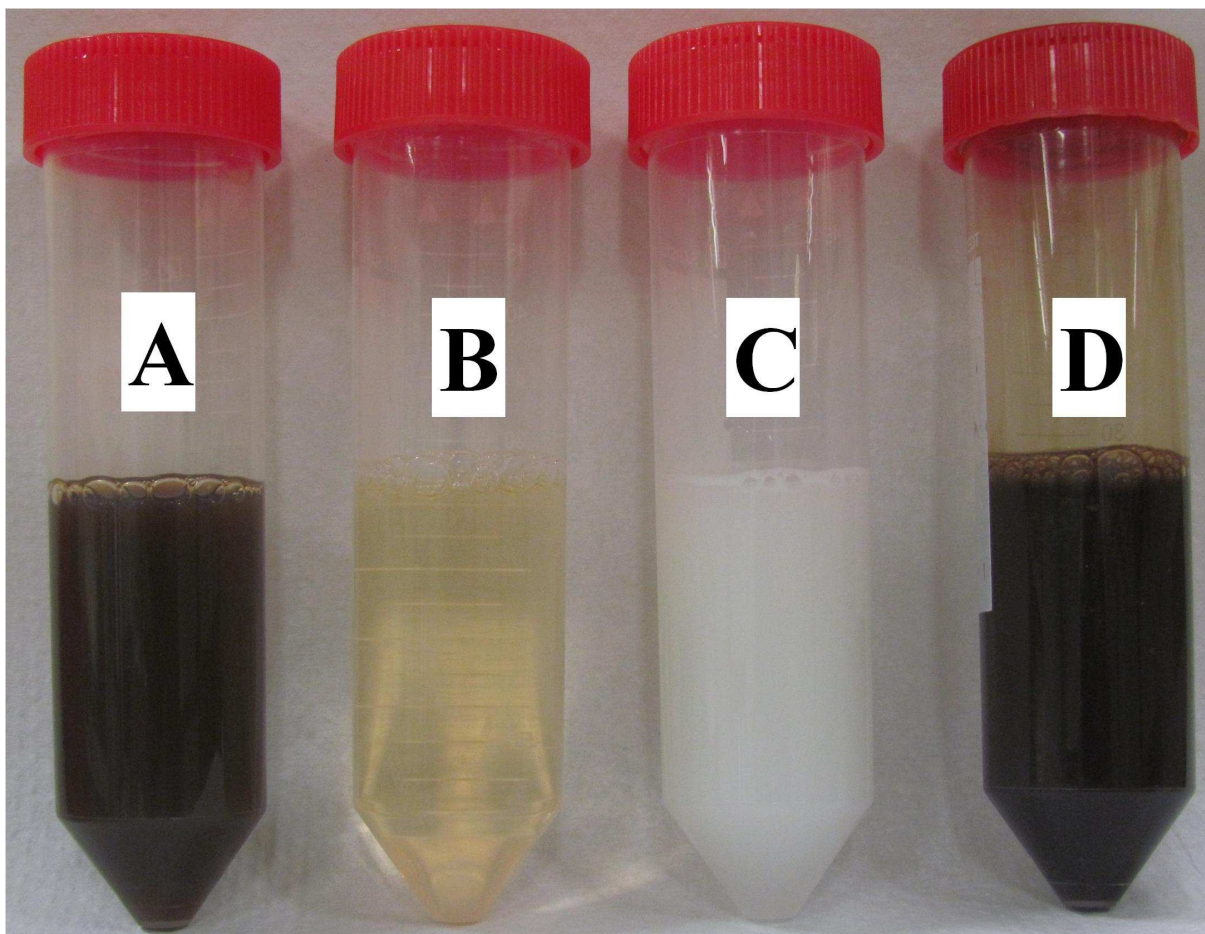
Na Figura 10 são apresentadas fotografias de emulsões preparadas com massas de 100 a 1000 mg de óleo cru em 0,5% (v v<sup>-1</sup>) de hexano e 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> com agitação ultrassônica antes da etapa de diluição. Alíquotas de 1 mL de cada uma das emulsões foram separadas em frascos de polipropileno para melhor visualização (Figuras 10A-C). A emulsão preparada com 200 mg de óleo cru foi a mais estável, mantendo-se homogênea até, pelo menos, 8 h. Mesmo após este tempo, a quantidade de sobrenadante formada na emulsão contendo 200 mg de óleo cru foi inferior a emulsão contendo 100 mg (Figura 10C). Provavelmente, a maior estabilidade da emulsão com 200 mg de óleo cru está relacionada com a melhor relação entre a quantidade de espécies que agem como co-surfactantes (por exemplo, ácidos naftênicos) e a massa do óleo cru. Embora a emulsão com 400 mg de óleo cru tenha ficado estável apenas por alguns minutos (~20 min), esse tempo foi suficiente para realizar a determinação simultânea de Co, Cu, Pb e Se com melhor detectabilidade. Portanto, para manter a estabilidade durante 20 min, devem ser observadas as seguintes etapas de procedimento: (etapa 1) 400 mg de amostra + 125 µL de hexano + 7,5 mL de Triton X-100<sup>®</sup> (20% m v<sup>-1</sup>) + 30 min agitação ultrassônica; (etapa 2) diluição com água desionizada para 25 mL e (etapa 3)

agitação manual. Este procedimento também foi usado para as amostras de gasolina e óleo diesel, porém sem o uso de hexano como diluente.



**Figura 10.** Emulsões preparadas com diferentes massas de óleo cru em 0,5% ( $v v^{-1}$ ) de hexano e 6% ( $m v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup>. A:  $t = 2$  min, B:  $t = 2$  h e C:  $t = 5$ h.

A Figura 11 apresenta fotografia das emulsões formadas de óleo cru, gasolina, diesel e óleo residual (SRM 1634c), preparadas de acordo com o método proposto. A transparência e estabilidade termodinâmica observada para a emulsão de gasolina confirma que neste caso houve formação de micro-emulsão.



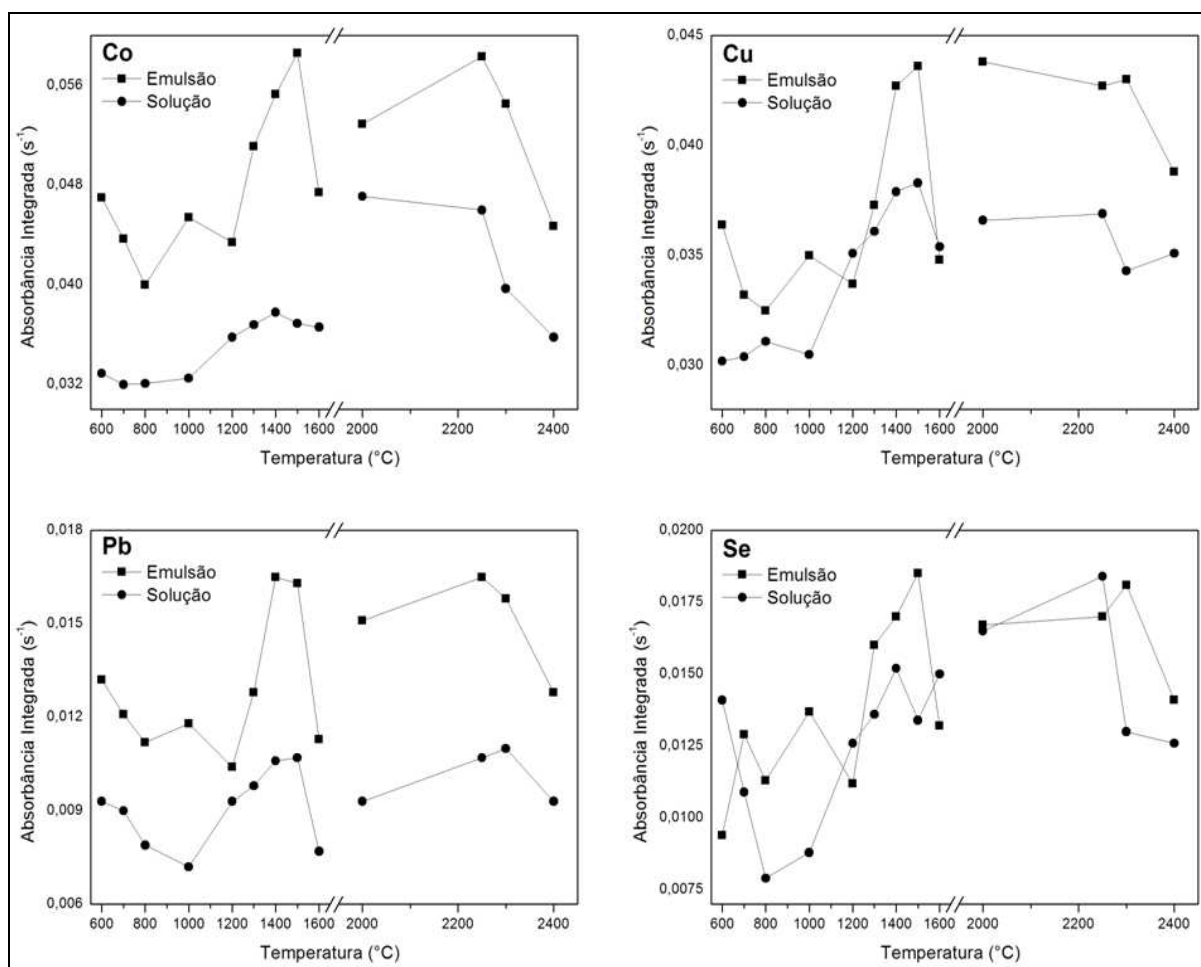
**Figura 11.** Emulsões contendo 400 mg de (A) óleo cru, (B) gasolina, (C) óleo diesel e (D) SRM 1634 em 0,5% ( $v v^{-1}$ ) de hexano (A e D) e 6% ( $m v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup>.

#### 4.2.2. Otimização do programa de aquecimento do forno de grafite

Os comportamentos térmicos de Co, Cu, Pb e Se foram simultaneamente avaliados por meio de curvas de temperatura de pirólise e atomização em meio de

óleo cru e em solução aquosa, na presença de 6% ( $\text{m v}^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> e 0,5% ( $\text{v v}^{-1}$ ) de hexano. Foi observado que a determinação simultânea desses elementos por SIMAAS, sem o uso de modificador químico, não era possível devido às diferentes estabilidades térmicas desses elementos.

Sem o uso de modificador químico e em meio da emulsão de óleo cru, as temperaturas de pirólise observadas foram de 1150°C para Co, de 750°C para Cu, 550°C para Pb e 550°C para Se. Com o uso de 20  $\mu\text{g}$  de Pd como modificador químico co-injetado, as estabilidades térmicas de todos os elementos foram aumentadas, conforme mostrado na Figura 12.



**Figura 12.** Curva de temperatura de pirólise e atomização para Co, Cu, Pb e Se na presença de 20  $\mu\text{g}$  de Pd: (■) emulsão com 200 mg de óleo cru; (●) solução de 10  $\mu\text{g}$   $\text{L}^{-1}$  de cada analito.

Como pode ser observado na Figura 12, o uso de 20 µg de Pd como modificador químico possibilitou atingir temperaturas de pirólise de até 1300°C e temperaturas de atomização entre 2200°C e 2300°C. Esse mesmo comportamento térmico também foi observado em meio de solução aquosa. Sendo assim, adotando-se uma condição de compromisso para o programa de aquecimento visando a determinação simultânea desses elementos, a temperatura de pirólise de 1300°C e de atomização de 2250°C foram adotadas com o uso do modificador químico 20 µg de Pd. Para esses elementos não foi testado a influencia do modificador permanente NbC por não se observar tendência de formação de carbetos e por serem, relativamente, mais voláteis.

Durante a execução do programa de aquecimento, para o óleo cru, com uma única etapa de temperatura de pirólise (1300°C), foram observadas microexplosões no interior do tubo de grafite, entre as etapas de secagem e pirólise. Acredita-se que essas microexplosões eram provocadas pela grande quantidade de compostos orgânicos introduzidos no interior do tubo (~160 µg) associado a uma elevada taxa de aquecimento. Supõe-se que as microexplosões provocavam projeções da amostra da superfície da plataforma para a parede oposta do tubo de grafite, afetando a eficiência de atomização e, conseqüentemente, a precisão e exatidão dos resultados. Adicionalmente, ao longo do tempo foi observado desgaste da superfície da plataforma e pequenas microfraturas da parede do tubo (visíveis a olho nu), que comprometiam o tempo de vida do tubo de grafite. Deve ser ressaltado que no método desenvolvido para a determinação de Cr, Fe, Ni e V não foi observado este problema devido à menor massa de óleo cru na emulsão.

Para evitar as microexplosões, foi feito um estudo sistemático do programa de aquecimento, variando os tempos e temperaturas das etapas de secagem e pirólise,

usando o modificador químico de 20 µg de Pd. Os vários programas de aquecimento estudados estão apresentados na Tabela 9.

Cada condição (1 a 16) descrita na Tabela 9 refere-se a um programa de aquecimento, com temperatura de atomização fixada em 2250°C. Foram avaliadas duas etapas de secagem (temperaturas, rampas e patamares) e uma etapa adicional de pirólise (Pirólise I), com variações nas temperaturas, rampas e patamares. A etapa de pirólise otimizada a 1300°C (Pirólise II) foi mantida, com pequenas variações no patamar.

Os parâmetros avaliados, em cada condição, foram a eliminação das microexplosões, os sinais analíticos de absorbância e o tempo total do programa. Foi observado que as microexplosões eram eliminadas quando temperaturas de secagem entre 200 e 300°C eram utilizadas, porém com prejuízo nos sinais analíticos (Condições 1 a 4, Tabela 9). Por este motivo, foi avaliado o uso da etapa adicional de pirólise (Pirólise II), com temperaturas variando de 200°C a 400°C, bem como os tempos de rampa e patamar. Os melhores resultados foram obtidos com 200°C, 10 s de rampa e 10 s de patamar (condição 13, Tabela 9). Nesta condição, as microexplosões foram totalmente eliminadas, a magnitude dos sinais de absorbância para Co, Cu, Pb e Se foram, respectivamente, cerca de 7, 5, 9 e 8 vezes maiores quando comparado com as condições sem uso da etapa adicional. O tempo total do programa otimizado foi de apenas 104 s, desconsiderando o tempo gasto na injeção e aquisição de dados. O programa de aquecimento adotado para as determinações simultâneas de Co, Cu, Pb e Se em óleo cru, gasolina e diesel está mostrado na Tabela 10.



**Tabela 9.** Otimização das etapas de secagem e pirólise do programa de aquecimento do forno de grafite

Condição	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Secagem (S1) (°C)	-	-	200	200	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	110	100
Rampa S1 (s)	-	-	30	30	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Patamar S1 (s)	-	-	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	15
Secagem (S2) (°C)	200	200	300	300	200	130	130	-	-	-	-	130	130	130	130	130
Rampa S2 (s)	30	30	5	1	10	5	5	-	-	-	-	5	5	5	5	5
Patamar S2 (s)	20	20	10	5	10	20	20	-	-	-	-	20	20	20	20	15
Pirólise (P1) (°C)	400	400	-	-	-	-	200	400	300	200	200	200	200	300	200	200
Rampa P1 (s)	20	5	-	-	-	-	15	20	30	30	30	10	10	10	10	5
Patamar P1 (s)	30	10	-	-	-	-	20	40	30	30	10	10	10	10	10	15
Pirólise (P2) (°C)	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300	1300
Rampa P2 (s)	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
Patamar P2 (s)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	10	10	5	10
Sinal (Co)	0,0151	0,0246	0,0084	0,0124	0,0078	0,005	0,0452	0,0072	0,0086	0,0124	0,0101	0,0589	0,0582	0,0428	0,0376	0,0495
Sinal (Cu)	0,0255	0,0307	0,0104	0,0155	0,0084	0,0068	0,0391	0,0088	0,012	0,0198	0,0121	0,0472	0,0479	0,0362	0,0365	0,0406
Sinal (Pb)	0	0,0015	0,0025	0,0036	0,0029	0,0011	0,0121	0,0028	0,0027	0,0054	0,0037	0,0199	0,0203	0,0121	0,0187	0,0136
Sinal (Se)	0,0135	0,0178	0,0029	0,004	0,0045	0,0028	0,0156	0,003	0,0063	0,0049	0,0039	0,0264	0,0272	0,0149	0,0274	0,0186
Tempo* (s)	139	104	104	95	89	94	129	129	129	129	109	114	104	104	99	94

\*Incluso 9 s referente à atomização e limpeza

**Tabela 10.** Programa de aquecimento do forno de grafite para determinação simultânea de Co, Cu, Pb e Se em óleo cru

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Vazão de Ar (mL/min)	Leitura
Secagem I	110	10	20	250	Não
Secagem II	130	5	20	250	Não
Pirólise I	200	10	10	250	Não
Pirólise II	1300	10	10	250	Não
Atomização	2250	0	5	0	Sim
Limpeza	2600	1	3	250	Não

#### 4.2.3. Avaliação dos parâmetros analíticos

Após o preparo da amostra e otimização do programa de aquecimento, curvas analíticas de calibração para Co, Cu, Pb e Se foram simultaneamente construídas em 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> e 0,5% (v v<sup>-1</sup>) de hexano. Os parâmetros encontrados estão apresentados na Tabela 11.

Os resultados da análise do material de referência certificado (NIST 1634c) estão apresentados na Tabela 12. Os valores encontrados concordam com os recomendados para Co e Se a um nível de confiança de 95%, quando aplicado o teste *t de Student*. Como esse material não possui valores de concentrações certificados para Cu e Pb, a exatidão do método proposto foi estimada pelo teste de adição e recuperação. As excelentes recuperações obtidas, para as adições de Cu e Pb, também indicam que não há interferência da matriz e demonstram a boa exatidão do método proposto.



**Tabela 11.** Parâmetros analíticos do método

Parâmetro	Co	Cu	Pb	Se
Coeficiente angular	0,0047	0,0022	0,0012	0,0006
Coeficiente de correlação	0,9968	0,9972	0,9957	0,9971
LOD ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,02	0,03	0,04	0,11
LOQ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	0,07	0,10	0,12	0,33
RSD (%) <sup>*</sup>	3,7	4,8	2,9	2,8
$m_0$ (pg)	18	15	48	47
$m_0$ (pg) <sup>**</sup>	17	17	30	45

\* solução padrão de  $4 \mu\text{g L}^{-1}$  de Co, Cu, Pb e Se em 6% (m v<sup>-1</sup>) Triton X-100<sup>®</sup> e 0,5% (v v<sup>-1</sup>) hexano.

\*\* The THGA Graphite Furnace: Techniques and Recommended Conditions, Perkin Elmer, 1991.

**Tabela 12.** Resultados da análise do Material de Referência Certificado e teste de adição e recuperação para Cu e Pb

Elemento	Certificado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Determinado ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Recuperação (%)
Co	0,15 $\pm$ 0,01	0,15 $\pm$ 0,01	100
Cu	-	0,45 $\pm$ 0,04	105*
Pb	-	0,43 $\pm$ 0,01	92*
Se	0,10 $\pm$ 0,01	0,11 $\pm$ 0,01	110

\*Adição de  $0,18 \mu\text{g g}^{-1}$ .

#### 4.2.4. Análise das amostras

O método proposto foi aplicado para as análises de seis amostras de óleo cru, quatro de gasolina e três de diesel. Em todas as amostras foram realizadas adições de  $0,18 \mu\text{g g}^{-1}$  para Co, Cu, Pb e Se. Os resultados são apresentados na Tabela 13. Podem ser observados que as concentrações de Co nas amostras de óleo cru foram maiores do que nas amostras de gasolina e diesel. Isso pode indicar que Co seja acumulado nas frações mais pesadas do petróleo durante o fracionamento nas torres de destilação. As maiores concentrações de Se foram encontradas nas amostras de gasolina, provavelmente, devido a maior volatilidade de seus compostos, o que provocou pré-concentração nesta fase mais leve. Apesar de também ser considerado um elemento com características mais voláteis, as concentrações de Pb encontradas na gasolina foram baixas. Somente em uma amostra de óleo diesel foi encontrada uma alta concentração de Pb. Não há uma explicação para essa elevada concentração de Pb encontrada nessa amostra, se era o valor real ou se ocorreu contaminação durante a coleta. Os baixos valores determinados nos brancos analíticos permitiram confirmar que não ocorreu contaminação durante a determinação desse elemento pelo método proposto.

**Tabela 13.** Resultados das análises das amostras de óleo cru (O1-O6), gasolina (G1-G4) e diesel (D1-D3). n = 3, média ± desvio padrão

Amostra	Determinado ( $\mu\text{g g}$ )				Determinado após adição de $0,18 \mu\text{g g}$				Recuperação (%)			
	Co	Cu	Pb	Se	Co	Cu	Pb	Se	Co	Cu	Pb	Se
O1	0,80±0,02	0,06±0,01	0,05±0,01	0,11±0,01	0,99±0,02	0,28±0,01	0,24±0,02	0,31±0,04	103	117	105	107
O2	1,26±0,01	0,18±0,01	0,08±0,01	< 0,11	1,47±0,01	0,38±0,01	0,26±0,01	0,18±0,02	102	106	100	100
O3	0,97±0,02	0,05±0,01	0,06±0,02	< 0,11	1,18±0,02	0,25±0,01	0,24±0,02	0,18±0,01	103	118	98	100
O4	1,07±0,02	< 0,03	< 0,04	< 0,11	1,27±0,01	0,19±0,04	0,20±0,02	0,22±0,03	102	106	111	122
O5	0,20±0,02	0,09±0,01	0,04±0,01	0,17±0,02	0,44±0,01	0,32±0,01	0,26±0,01	0,38±0,03	116	119	118	109
O6	0,20±0,02	0,06±0,01	0,06±0,01	0,23±0,01	0,41±0,01	0,28±0,01	0,25±0,01	0,39±0,02	108	117	104	95
G1	< 0,02	< 0,03	< 0,04	0,16±0,01	0,20±0,01	0,18±0,01	0,19±0,01	0,33±0,03	111	100	106	97
G2	0,06±0,01	0,29±0,02	0,14±0,01	0,39±0,02	0,22±0,02	0,48±0,01	0,23±0,02	0,47±0,02	92	102	72	82
G3	0,04±0,01	< 0,03	0,06±0,01	0,18±0,03	0,20±0,01	0,18±0,01	0,20±0,01	0,37±0,02	91	100	83	103
G4	0,03±0,01	0,05±0,01	< 0,04	0,14±0,01	0,22±0,01	0,28±0,01	0,19±0,01	0,36±0,02	105	83	106	113
D1	0,03±0,01	0,24±0,03	0,05±0,01	< 0,11	0,21±0,01	0,28±0,02	1,57±0,01	0,19±0,01	100	117	113	100
D2	< 0,02	0,24±0,03	1,32±0,19	< 0,11	0,19±0,01	0,44±0,01	1,57±0,01	0,19±0,01	106	105	105	105
D3	0,05±0,01	0,38±0,03	0,05±0,01	0,13±0,01	0,26±0,02	0,56±0,0	0,27±0,01	0,36±0,01	113	100	117	116

### **4.3. Método para a determinação monoelementar de Si em óleo cru, gasolina e diesel**

Considerando que Si é encontrado em maiores concentrações nas amostras de óleo cru, gasolina e diesel em relação aos elementos Co, Cu, Pb e Se, o mesmo procedimento de preparo da amostra foi empregado, conforme discutido no item 4.2.1, porém com menores massas de amostras (200 mg).

#### **4.3.1. Otimização do programa de aquecimento do forno de grafite**

O estudo do comportamento térmico foi investigado em meio de solução analítica de referência contendo  $300 \mu\text{g L}^{-1}$  de Si e em meio de emulsão de óleo cru ( $200 \text{ mg} + 6\% \text{ m v}^{-1}$  Triton X-100<sup>®</sup> +  $0,5\% \text{ v v}^{-1}$  hexano). Durante a obtenção das curvas de pirólise, na ausência de modificador químico, tanto para a solução analítica de referência como para a emulsão de óleo cru foram observados baixos sinais analíticos de absorvância ( $\sim 0,005$ ) e não foi observada tendência de queda nos sinais, mesmo para temperaturas de pirólise em torno de  $1800^{\circ}\text{C}$ . Quando o mesmo estudo foi realizado na presença de  $20 \mu\text{g}$  de Pd como modificador químico, os sinais de absorvância foram significativamente melhores para a solução analítica e para a emulsão. Tal como observado na ausência do modificador químico, também não foi verificada tendência de queda nos sinais analíticos de absorvância para temperaturas de pirólise de até  $1800^{\circ}\text{C}$ . Após esse estudo foi adotada a temperatura de pirólise de  $1400^{\circ}\text{C}$  e de atomização  $2600^{\circ}\text{C}$ , com uso de  $20 \mu\text{g}$  de Pd como modificador químico. Nesta condição, o programa de aquecimento otimizado está mostrado na Tabela 14. Os parâmetros temperatura e tempo das

etapas de secagem e pirólise foram adaptados da Tabela 10. Deve-se enfatizar que houve aumento no sinal de absorbância de Si com o aumento do patamar da pirólise II de 10 s para 20 s. É conhecido da literatura que os principais precursores atômicos de Si, no estado gasoso fundamental, são SiO<sub>2</sub> e SiC (WELZ; SPERLING, 1999). Sendo assim, a temperatura de pirólise de 1400°C e maior tempo de patamar propiciaram a formação do precursor atômico (SiC).

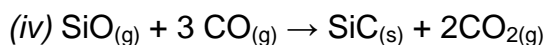
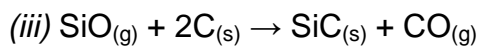
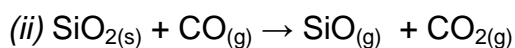
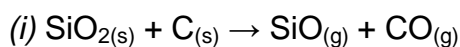
**Tabela 14.** Programa de aquecimento do forno de grafite para determinação monoelementar de Si

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (s)	Patamar (s)	Vazão de Ar (mL/min)	Leitura
Secagem I	110	10	20	250	Não
Secagem II	130	5	20	250	Não
Pirólise I	200	10	10	250	Não
Pirólise II	1300	10	20	250	Não
Atomização	2600	0	5	0	Sim
Limpeza	2600	1	4	250	Não

No entanto, nos estudos preliminares foram verificados dois aspectos importantes que comprometeriam a qualidade do método analítico: baixa sensibilidade e baixo tempo de vida do tubo de grafite. Nas condições do programa de aquecimento, reportadas na Tabela 14, uma curva analítica de calibração revelou baixa sensibilidade (coeficiente angular = 0,0001 s L µg<sup>-1</sup>). Adicionalmente, foi observada rápida degradação da plataforma de grafite, após somente cerca de 25 ciclos de aquecimento em presença de soluções aquosas de Si (20-800 µg L<sup>-1</sup>).

Esses problemas inviabilizaram o método devido à necessidade de frequentes trocas dos tubos de grafite e, conseqüentemente, de calibração do equipamento, diminuindo a frequência analítica e aumentando os custos das análises.

O desgaste da plataforma de grafite pode ser explicado devido às reações de espécies de silício ( $\text{SiO}_2$  e  $\text{SiO}$ ) com o grafite da plataforma, durante o processo de formação dos precursores atômicos, conforme representado nas reações abaixo:



Como pode ser visto nas reações acima (*i-iv*), parte do carbono do tubo de grafite é convertida em espécies gasosas ( $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ ) (SHOUKRY *et al.*, 1998; FOLETO *et al.*, 2005), causando perdas na camada de grafite pirolítico.

É importante frisar que as concentrações de Si empregadas ( $20\text{-}800 \mu\text{g L}^{-1}$ ) foram suficientemente altas para produzir os efeitos deletérios, *e.g.* microburacos na superfície da plataforma, visíveis a olho nu, acompanhados de escurecimento da parede interna do tubo grafite.

Apesar de  $\text{SiC}$  ser uma das vias comprovadas de formação dos átomos de Si no estado fundamental, esse composto é refratário ( $2830^\circ\text{C}$ ) (VIRKAR; PATTEN, 2013), necessitando de elevada temperatura de atomização. No caso do equipamento utilizado nesta pesquisa, a máxima temperatura admitida é de  $2600^\circ\text{C}$ . Entretanto, mesmo com temperatura tão elevada,  $\text{SiC}$  não volatiliza e/ou não

dissocia eficientemente, gerando problemas de sensibilidade do método para esse elemento.

Considerando a característica refratária do NbC e facilidade de formação desse composto sobre a superfície da plataforma de grafite (como discutido no item 4.1.2), o uso desse modificador foi investigado para contornar os problemas observados na determinação de Si. Em estudo apresentado na literatura, NbC foi utilizado, com sucesso, como modificador permanente da plataforma para a determinação simultânea de Cr e Mn em alumina, evitando reações entre a matriz ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e a plataforma de grafite (SOUZA e OLIVEIRA, 2010). No entanto, para a determinação de Si, além do efeito protetor sobre a superfície de grafite, foi também avaliado o efeito na minimização da formação de SiC, evitando a formação desse composto a partir do grafite da plataforma. A descrição detalhada da modificação da plataforma de grafite foi descrita no item 3.4.1.2.

#### **4.3.1.1. Avaliação da plataforma de grafite modificada com NbC**

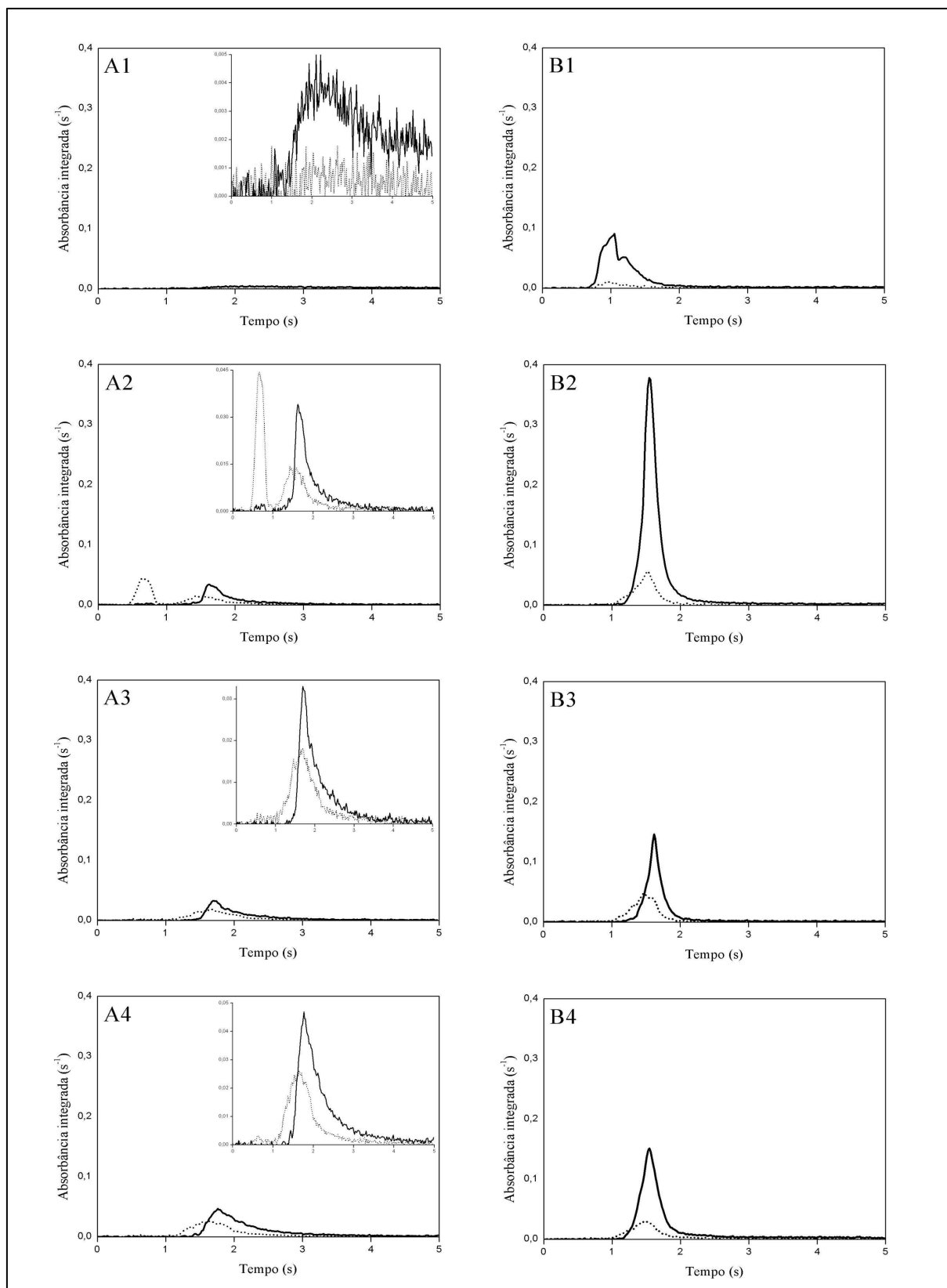
O estudo do comportamento térmico de Si em solução de referência ( $300 \mu\text{g L}^{-1}$  em  $6\% \text{ m v}^{-1}$  de Triton X-100<sup>®</sup>) e emulsão de óleo cru, na presença de NbC como modificador permanente, mostrou que, nos dois casos, não ocorreu alteração na temperatura de pirólise de  $1400^\circ\text{C}$ . Entretanto, foi verificado aumento significativo no sinal de absorvância. Quando o modificador permanente NbC foi combinado com  $20 \mu\text{g Pd}$  como modificar químico co-injetado, a temperatura de pirólise permaneceu a mesma e o sinal analítico de absorvância foi ainda maior.

Na Figura 13 estão representados os perfis de absorvância obtidos em diferentes condições, visando constatar o efeito de NbC como modificador químico

permanente para Si em meio de água, Triton X-100<sup>®</sup> e óleo cru. É possível verificar que o sinal de absorvância para 100 µg L<sup>-1</sup> de Si em meio de água e na presença de NbC (Figura 13B1) é maior do que aquele observado na ausência (Figura 13A1), mostrando assim a ação do NbC como modificador químico. Na presença de NbC a interação de silício com carbono é reduzida e o mecanismo de atomização pode ocorrer, preferencialmente, via SiO<sub>2</sub> (SHOUKRY *et al.*, 1998; BROWN; STYRIS; HINDS, 1995; RADEMEYER; VERMAAK, 1992). Essa hipótese pôde ser confirmada pelo uso de 20 µg de Pd como modificador químico co-injetado (Figura 13A2 e 13B2), pois paládio estabiliza óxidos de silício e aumenta o sinal de absorvância em ambas as condições sem e com NbC. No entanto, o sinal de absorvância na presença de NbC é mais elevado (Figura 13B2) do que na ausência de NbC (Figura 13A2). Quando os sinais de absorvância de 100 µg L<sup>-1</sup> de Si (Figura 13A3 e 13B3) e de emulsão de óleo cru (200 mg) (Fig. 13A4 e 13B4), ambos em 0,5% (v v<sup>-1</sup>) de hexano + 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup>, são comparados com os sinais mostrados na Figura 13A2 e 13B2, é possível observar uma redução significativa no sinal, mesmo na presença de 20 µg de Pd. As reduções de sinal são provavelmente provocadas pela presença de constituintes orgânicos (Triton X-100<sup>®</sup>) nas soluções que reagem com silício, para formar o SiC, necessitando de temperatura mais elevada para a atomização. Todos os sinais de absorvância e de fundo mostrados na Figura 13 foram obtidos utilizando o programa de aquecimento da Tabela 14.

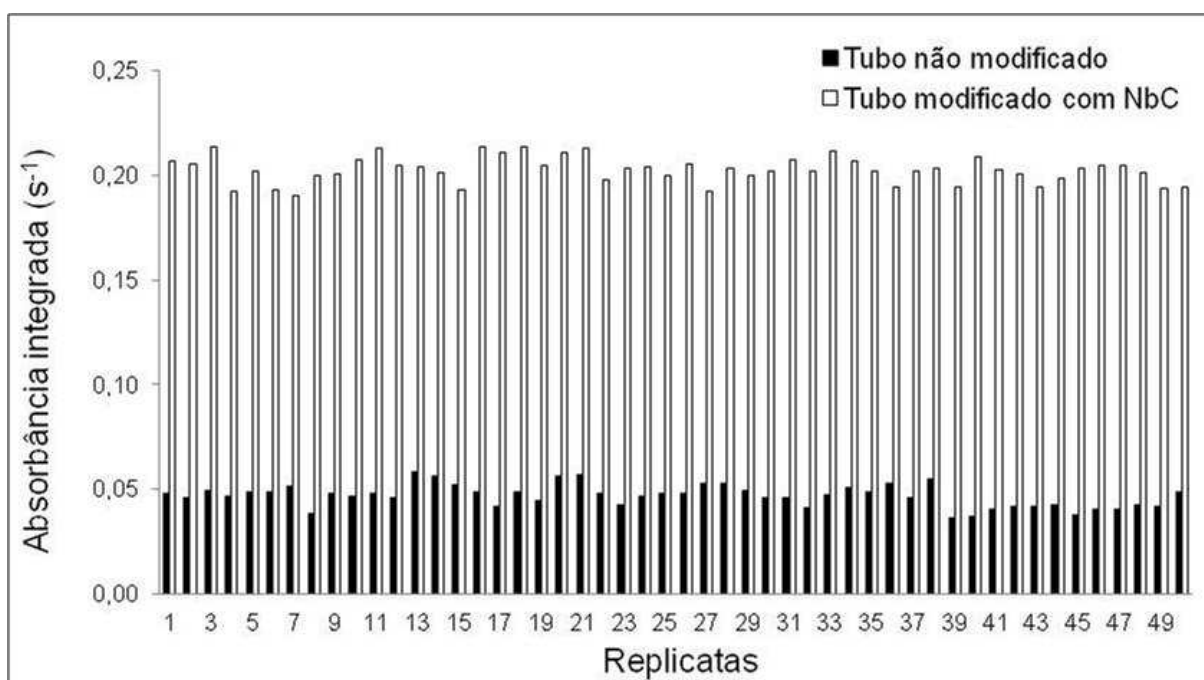
Além do aumento de sensibilidade, o NbC minimizou a reação entre a superfície da plataforma com o Si, aumentando o tempo de vida do tubo para até 400 ciclos de aquecimento.





**Figura 13.** Sinais de absorvância (—) e de fundo (····) para Si na plataforma de grafite sem (A) e com a NbC (B): (A1 e B1)  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de Si em água; (A2 e B2)  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de Si em água com  $20 \mu\text{g}$  de Pd, (A3 e B3)  $100 \mu\text{g L}^{-1}$  de Si em  $0,5\%$  ( $v v^{-1}$ ) hexano +  $6\%$  ( $m v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> com  $20 \mu\text{g}$  de Pd e (A4 e B4)  $200 \text{mg}$  de óleo cru em  $0,5\%$  ( $v v^{-1}$ ) de hexano +  $6\%$  ( $m v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> com  $20 \mu\text{g}$  de Pd.

Para verificar o desempenho do NbC como modificador permanente e a possibilidade de efeito memória, tal como observado para V, foram realizadas 50 medidas consecutivas de  $300 \mu\text{g L}^{-1}$  de Si em 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> na presença e ausência desse modificador combinado com  $20 \mu\text{g}$  de Pd como modificador co-injetado. Os resultados desse estudo estão mostrados na Figura 14.



**Figura 14.** Sinais de absorvância de 50 medidas consecutivas de  $300 \mu\text{g L}^{-1}$  de Si em 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup> em presença de  $20 \mu\text{g}$  de Pd como modificador químico co-injetado.

Como pode ser observado na Figura 14, na presença de NbC pode ser constatado o significativo aumento nas intensidades dos sinais analíticos em relação aqueles na ausência de NbC. Adicionalmente, o desvio padrão relativo calculado para as 50 medidas na presença de NbC (3%) foi menor do que na ausência (11%). Os baixos valores de desvio padrão demonstram que, nos dois casos, não ocorreu efeito memória.

### 4.3.2. Avaliação dos parâmetros analíticos

Os parâmetros do método proposto para a determinação de silício em óleo cru, gasolina e diesel são mostrados na Tabela 15. Para permitir uma melhor comparação, os parâmetros foram obtidos em água e solução aquosa contendo 0,5% (v v<sup>-1</sup>) de hexano + 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup>, com e sem modificação da plataforma com NbC.

**Tabela 15.** Parâmetros analíticos para determinação de Si

Parâmetros	Água		6% (m v <sup>-1</sup> ) de Triton X-100 <sup>®</sup> + 0,5% (v v <sup>-1</sup> ) de hexano	
	Sem NbC	Com NbC	Sem NbC	Com NbC
<i>b</i> <sup>*</sup>	0,000139	0,000864	0,000081	0,000480
<i>r</i> <sup>2</sup>	0,9991	0,9999	0,9984	0,9993
LOD / µg L <sup>-1</sup>	9,7	1,3	12	2,6
LOD / µg g <sup>-1</sup>	0,61	0,08	0,76	0,16
LOQ / µg L <sup>-1</sup>	32	4,3	40	8,6
LOQ / µg g <sup>-1</sup>	2,01	0,26	2,51	0,55
<i>m</i> <sub>0</sub> / pg	367	74	521	141
RSD / % <sup>**</sup>	3,9	0,3	9,4	0,9

\*coeficiente angular

\*\*100 µg L<sup>-1</sup> de Si em 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup>; (n=3)

As comparações dos coeficientes angulares ( $b$ ), em meio de água e 6% ( $m\ v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> + 0,5% ( $v\ v^{-1}$ ) de hexano, permitem confirmar a maior sensibilidade de silício na presença de NbC (seis vezes maior) como modificador químico permanente. Os limites de detecção (LOD) foram calculados considerando a variação de 10 medições consecutivas de água desionizada e 0,5% ( $v\ v^{-1}$ ) de hexano + 6% ( $m\ v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> como brancos analíticos, de acordo com a equação  $3 \times (s / b)$ , onde  $s$  é o desvio padrão do branco e  $b$  é o coeficiente angular da curva analítica de calibração.

A comparação do limite de detecção deste trabalho ( $2,6\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$ ) com limites de outros trabalhos, como por exemplo, o obtido na análise de óleos vegetais e biodiesel por HR-CS F AAS ( $600\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$ ) (OLIVEIRA *et al.*, 2012), a análise de nafta por GF AAS utilizando amostragem via micro-emulsão ( $25,6\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$ ) (REBOUÇAS *et al.*, 2010) e análise direta ( $15\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$ ) (AMARO; FERREIRA, 2004) e análise de biodiesel por WCETV-ICP-MS ( $100\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$ ) (DONATI; AMAIS; NÓBREGA, 2013a) mostra o bom resultado obtido no método proposto, permitindo a determinação de Si em nível traço. A curva analítica mostrou intervalo linear  $20\text{-}800\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$ . O desvio padrão relativo foi inferior a 1% para  $100\ \mu\text{g}\ \text{L}^{-1}$  de Si.

A exatidão do método foi verificada pela análise de dois padrões de Si à base de óleo e de uma amostra de óleo cru, utilizando emulsão e digestão como procedimentos de preparo de amostra. Os resultados estão apresentados na Tabela 16.

Os valores encontrados estão de acordo com os valores de referência em um nível de confiança de 95% (teste  $t$  de Student). É importante salientar que a matriz do padrão JM-21 é composto de hidrocarboneto, sendo, portanto, semelhante as matrizes das amostras analisadas no presente trabalho.

**Tabela 16.** Determinação de Si em padrão à base de óleo e óleo cru usando emulsão e digestão como preparo de amostra

Padrão Orgânico / Óleo cru	Valores determinados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )		Referência ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
	Emulsão	Digestão	
JM-21	$103 \pm 6$	$104 \pm 2$	100
S-21	$100 \pm 5$	$105 \pm 6$	100
Óleo cru*	$8,80 \pm 0,52$	$8,86 \pm 0,23$	-

\* Amostra digerida com programa de aquecimento da Tabela 3

#### 4.3.3. Análise das amostras

O método proposto foi aplicado para as análises de cinco amostras de óleo cru, quatro de gasolina e três de diesel. Em todas as amostras foram realizadas adições de  $30 \mu\text{g L}^{-1}$  de Si(IV) inorgânico, correspondendo em média a  $1,7 \mu\text{g g}^{-1}$ . As excelentes recuperações obtidas (95-111%) confirmam a ausência de interferências de matriz. Os resultados estão contidos da Tabela 17.

É possível constatar nos dados apresentados na Tabela 17 que as amostras de gasolina e diesel contêm maiores concentrações de Si em comparação com as amostras de óleo cru. Este fato pode estar relacionado à contaminação das frações mais leves (gasolina e diesel) por agentes antiespumantes (siloxanos) presentes no óleo cru (CHAINET *et al.*, 2012).

**Tabela 17.** Determinação de Si nas amostras de óleo cru (O1-O5), gasolina (G1-G4) e diesel (D1-D3)

<b>Amostras</b>	<b>Determinação (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Adição (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Determinação com adição (<math>\mu\text{g g}^{-1}</math>)</b>	<b>Recuperação (%)</b>
<b>O1</b>	2,19 $\pm$ 0,33	1,81	4,02 $\pm$ 0,45	100
<b>O2</b>	2,38 $\pm$ 0,03	1,78	3,96 $\pm$ 0,20	95
<b>O3</b>	1,40 $\pm$ 0,26	1,64	3,14 $\pm$ 0,62	103
<b>O4</b>	5,23 $\pm$ 0,38	1,72	7,68 $\pm$ 0,45	111
<b>O5</b>	6,75 $\pm$ 0,20	1,86	8,48 $\pm$ 0,45	99
<b>G1</b>	8,64 $\pm$ 0,67	1,45	10,54 $\pm$ 0,89	104
<b>G2</b>	8,70 $\pm$ 0,37	1,46	11,16 $\pm$ 0,83	110
<b>G3</b>	3,41 $\pm$ 0,91	1,88	5,59 $\pm$ 0,26	106
<b>G4</b>	29,31 $\pm$ 2,41	1,45	31,38 $\pm$ 0,02	102
<b>D1</b>	7,71 $\pm$ 0,98	1,41	9,94 $\pm$ 0,32	109
<b>D2</b>	6,13 $\pm$ 0,18	1,74	8,05 $\pm$ 0,40	102
<b>D3</b>	8,14 $\pm$ 0,89	1,67	10,35 $\pm$ 0,28	106

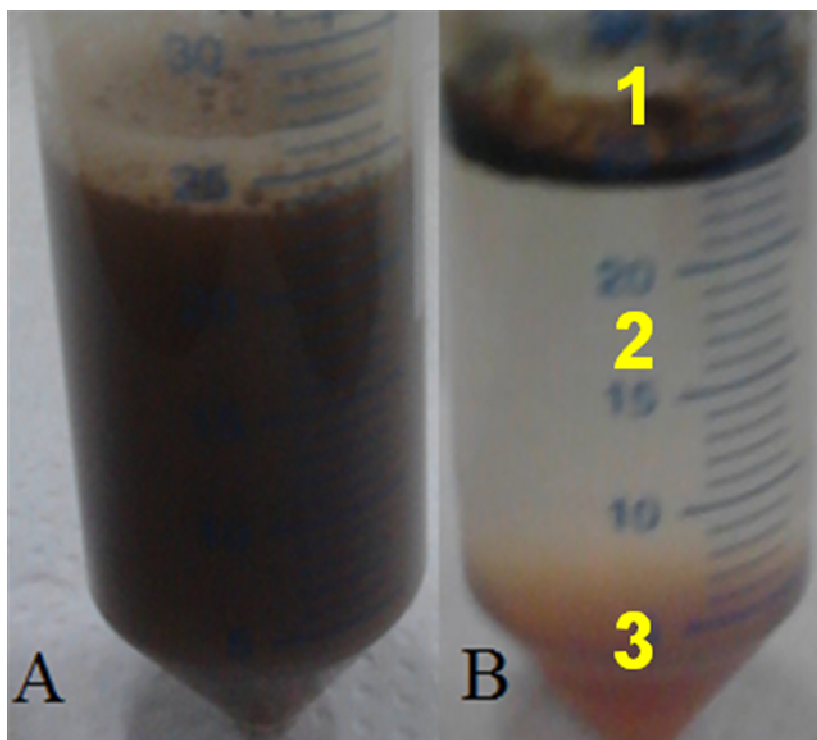
#### **4.4. Método para determinação de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru**

##### **4.4.1. Separação de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru usando extração por ponto nuvem**

Na Figura 15 estão apresentadas fotografias de uma emulsão (200 mg de óleo cru + 0,5% v v<sup>-1</sup> de hexano + 6% m v<sup>-1</sup> de Triton X-100<sup>®</sup>) antes e após o procedimento de CPE. A desestabilização (quebra de emulsão) da emulsão de óleo

cru desenvolvida foi gerada pelo aumento da temperatura, conforme empregado por Robaina, Brum e Cassella (2012). Quando aquecida à 90°C, foi observado a formação de três fases distintas: uma fase rica em óleo (fase superior), outra rica em Triton X-100<sup>®</sup> (fase inferior) e ainda uma terceira (fase intermediária) composta de solução aquosa de Triton X-100<sup>®</sup> com concentração abaixo da CMC. Esse mesmo procedimento foi realizado para emulsão de 200 mg do óleo cru com adição de 100 µg L<sup>-1</sup> de espécies de Fe, Ni e V a partir de soluções de referência à base de óleo (Conostan S-21<sup>®</sup>) e aquosas.

Na Tabela 18 estão apresentados os resultados das determinações totais de Fe, Ni e V na emulsão do óleo cru (Tabela 18, coluna A), as concentrações dos elementos na solução de referência à base de óleo (Conostan S-21<sup>®</sup>) (Tabela 18, coluna B), na solução de referência aquosa (Tabela 18, coluna C), na emulsão de óleo cru com adição de 100 µg L<sup>-1</sup> de Fe, Ni e V a partir de solução de referência à base de óleo (Conostan S-21<sup>®</sup>) (Tabela 18, colunas A+B) e com adição de 100 µg L<sup>-1</sup> de Fe, Ni e V a partir da solução aquosa (Tabela 18, colunas A+C), bem como os resultados das determinações das suas respectivas fases aquosas obtidas após CPE.



**Figura 15.** Emulsão contendo 200 mg de óleo cru antes (A) e depois (B) da CPE: (1) fase rica em óleo, (2) fase aquosa contendo Triton X-100<sup>®</sup> abaixo da CMC e (3) fase rica em Triton X-100<sup>®</sup>.

Ao avaliar os dados da Tabela 18 pode-se constatar que antes da CPE ser aplicada, foram obtidas ótimas recuperações para as concentrações adicionadas de Fe, Ni e V na emulsão do óleo, variando de 90 a 102%. Os resultados obtidos na fase aquosa da emulsão do óleo cru, após CPE (Tabela 18, coluna A), mostram que praticamente todo o ferro presente no óleo permaneceu dissolvido na fase rica em Triton X-100<sup>®</sup> ou na fase rica em óleo. Para esse elemento a concentração determinada na fração aquosa foi inferior ao limite de detecção do método. Cerca de 8% de Ni e 10% de V foram extraídos para a fase aquosa, indicando a presença de espécies hidrofóbicas de Fe, Ni e V e uma pequena parcela de espécies hidrofílicas de Ni e V. Com relação às determinações dos elementos na fase aquosa da solução de referência à base de óleo (Tabela 18, coluna B) após CPE, é possível verificar que a espécie de Fe não foi extraída quantitativamente para a fase aquosa,



enquanto que 81% do Ni e 57% do V foram extraídos para a fase aquosa, sugerindo que as espécies de Ni e V presentes no padrão Conostan S-21<sup>®</sup> estão ligadas às espécies organometálicas hidrofílicas ou são instáveis nas condições do estudo, promovendo a liberação dos elementos para a fase aquosa. No caso da solução de referência aquosa (Tabela 18, coluna C) após a CPE, cerca de 100% dos íons Fe(III), Ni(II) e V(II) permaneceram na fase aquosa.

**Tabela 18.** Resultados das determinações dos elementos na fração aquosa após CPE de emulsões sem e com adições de padrões à base de óleo e aquosa (A=óleo cru; B=solução de referência à base de óleo e C= solução de referência aquosa)

Elemento	A ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	B ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	C ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	A + B ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Rec. B (%)	A+C ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )	Rec. C (%)
Determinação total na emulsão							
Fe	22 ± 1	100*	100*	113 ± 7	93	124 ± 4	102
Ni	117 ± 3	100*	100*	204 ± 10	94	195 ± 10	90
V	172 ± 4	100*	100*	256 ± 12	94	258 ± 20	95
Determinação total na fase aquosa após CPE							
Fe	<4,3	<4,3	103 ± 3	<4,3	-	99 ± 5	96
Ni	9 ± 1	81 ± 5	94 ± 2	105 ± 3	117	123 ± 7	119
V	18 ± 2	57 ± 4	98 ± 2	74 ± 8	99	124 ± 4	107

\*Adicionado (teórico)

A CPE da emulsão do óleo cru com adição de 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Fe, Ni e V, a partir da solução de referência à base de óleo (Tabela 18, colunas A+B) e à base aquosa (Tabela 18, colunas A+C), mostrou extração dos elementos Fe, Ni e V para a fase aquosa em proporções semelhantes às aquelas observadas na ausência do óleo cru (Tabela 18, colunas B e C). No caso da emulsão com adição de padrão

Conostan S-21<sup>®</sup>, as espécies de Fe incorporadas ao óleo cru continuaram não sendo extraídas para a fase aquosa (Tabela 18, coluna A+B) e as espécies de Ni e V foram extraídas na mesma extensão, produzindo em torno de 100% (99-117%) de recuperação, em relação às extrações obtidas separadamente para o óleo cru (Tabela 18, coluna A) e padrão Conostan S-21<sup>®</sup> (Tabela 18, coluna B). No caso da adição de solução aquosa à emulsão de óleo cru, as concentrações encontradas na fase aquosa, após CPE (Tabela 18, colunas A+C) renderam recuperações dentro do esperado, entre 96 e 119%.

Após a obtenção desses resultados, foram realizados novos estudos com adição de ácido, visando melhorar à eficiência de extração dos elementos ligados aos organometálicos (não porfirínicos).

#### **4.4.1.1. Influência da acidez na extração das espécies inorgânicas e organometálicas (porfirínicas e não porfirínicas)**

Os resultados da influência de 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl na extração de Fe, Ni e V para a fase aquosa, a partir do padrão organometálico (não porfirínico) Conostan S-21<sup>®</sup>, estão apresentados na Tabela 19. Embora as espécies químicas contidas no padrão a base de óleo (Conostan S-21<sup>®</sup>) não sejam conhecidas, pode se afirmar que os elementos Fe, Ni e V estão fracamente ligados aos complexos organometálicos, pois o meio ácido favoreceu a troca catiônica entre os elementos de interesse e H<sup>+</sup> do ácido (HCl), resultando em extrações quantitativas (95% a 99%).

**Tabela 19.** Determinação de Fe, Ni e V, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , na fase aquosa após CPE de padrões à base de óleo (não porfirínicos) em meio de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl

Elemento	Adicionado (antes da CPE)	Determinado (após CPE)	Extração (%)
Fe	100*	$99 \pm 2$	99
Ni	100*	$97 \pm 4$	97
V	100*	$95 \pm 5$	95

\*Adicionado (teórico)

As concentrações totais dos elementos nas emulsões dos padrões de porfirinas de Fe (FeCITPP), Ni (NiTPP) e V (VOOEP) em meio de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  HCl e 6% ( $\text{m v}^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> estão apresentadas na Tabela 20. Os resultados mostram que o meio ácido não favoreceu a extração de Fe, Ni e V para a fase aquosa, comprovando que os mesmos estão fortemente ligados aos anéis tetrapirrólicos das porfirinas. Adicionalmente, esses resultados também indicam que não ocorreu extração das metaloporfirinas para a fase aquosa.

**Tabela 20.** Determinação de Fe, Ni e V, em  $\mu\text{g L}^{-1}$ , na emulsão dos padrões de metaloporfirinas antes e após CPE em meio de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl

Porfirinas	Adicionado (teórico)	Determinado (antes da CPE)	Determinado (após CPE)
Fe (FeCITPP)	$\sim 100^*$	$108 \pm 3$	$<4,3$
Ni (NiTPP)	$\sim 100^*$	$90,6 \pm 5$	$<2,5$
V (VOOEP)	$\sim 100^*$	$104 \pm 5$	$<2,3$

\*Adicionado (aproximado)

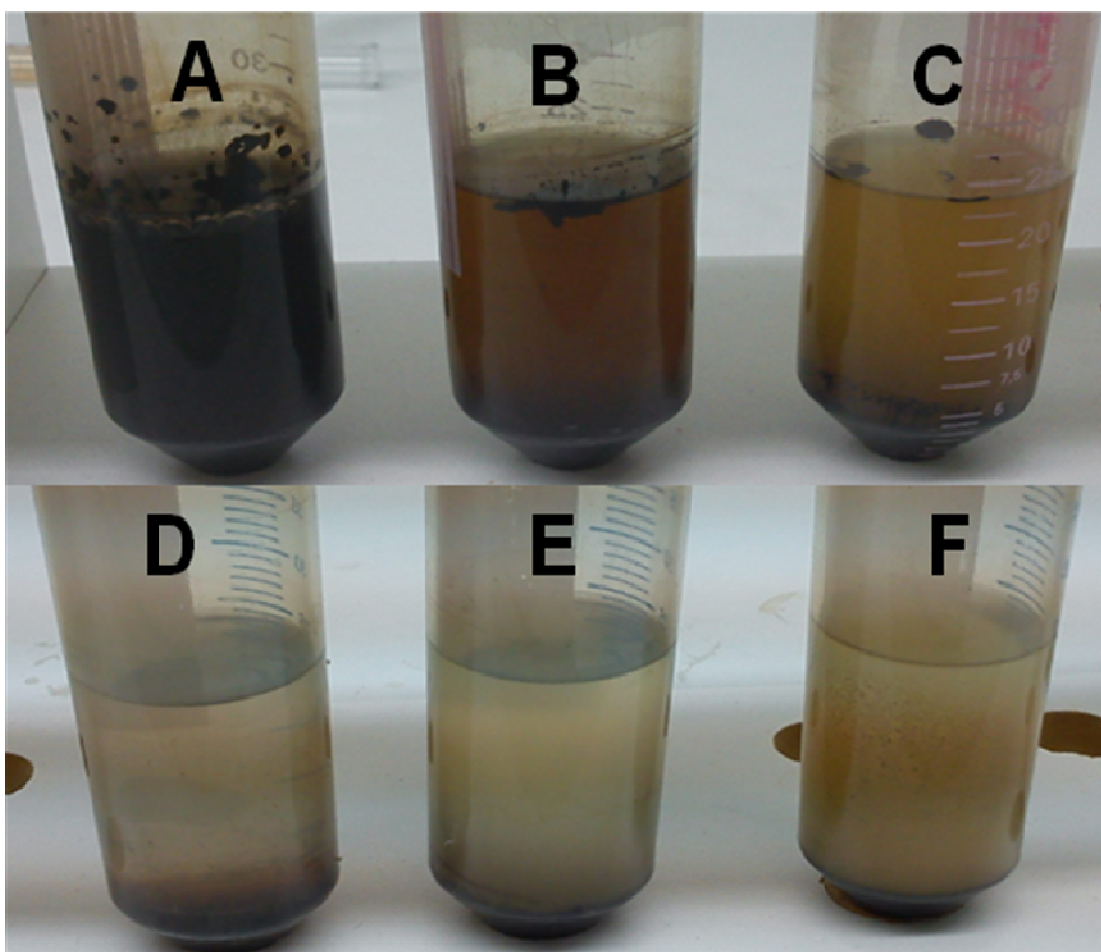
Resultados semelhantes, tanto para os padrões organometálicos do Conostan S-21<sup>®</sup> como para as porfirinas foram observados para as concentrações de 0,3 e 0,5 mol L<sup>-1</sup> de HCl. Desta forma, para os estudos seguintes foi adotado 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl por apresentar menores valores de contaminação, principalmente para Fe.

#### 4.4.1.2. Influência de clorofórmio na separação das fases

O emprego de hexano como diluente do óleo cru levou a formação de três fases (fase orgânica de óleo, fase rica em Triton X-100<sup>®</sup> e fase aquosa com Triton X-100<sup>®</sup> abaixo da CMC) após a CPE (Figura 15). Esse modo de separação ocorreu porque, após a quebra da emulsão, a fase orgânica formada entre óleo cru + hexano apresentava menor densidade (hexano=0,66 g cm<sup>-3</sup>) (ADENIYI; OWOADE, 2010) do que a fase aquosa. Nesta condição, a amostragem da fase aquosa era dificultada.

Para contornar este problema foi avaliado o uso de clorofórmio como diluente por apresentar maior densidade (1,48 g cm<sup>-3</sup>) do que a água (ADENIYI; OWOADE, 2010). Na Figura 16 estão apresentadas fotografias de soluções resultantes da CPE de emulsões de óleo cru, preparadas com diferentes volumes de clorofórmio. Como pode ser observado, o aumento do volume de clorofórmio diminuiu a quantidade de óleo na fase superior, após a CPE, arrastando-o para a fase rica em Triton X-100<sup>®</sup>. Desta forma, assim como desejado, foi possível obter somente duas fases após a CPE, uma aquosa e outra rica em Triton X-100<sup>®</sup>, óleo cru e clorofórmio. Contudo, quando volumes maiores que 500 µL foram empregados houve perda da estabilidade da emulsão, prejudicando o seu uso para a determinação total dos elementos. Assim, o volume de 400 µL (1,6% v v<sup>-1</sup>) de clorofórmio foi escolhido como solvente diluente do óleo cru. É importante destacar que o emprego de

clorofórmio como diluente não afetou os resultados analíticos para as determinações totais desses elementos por SIMAAS.



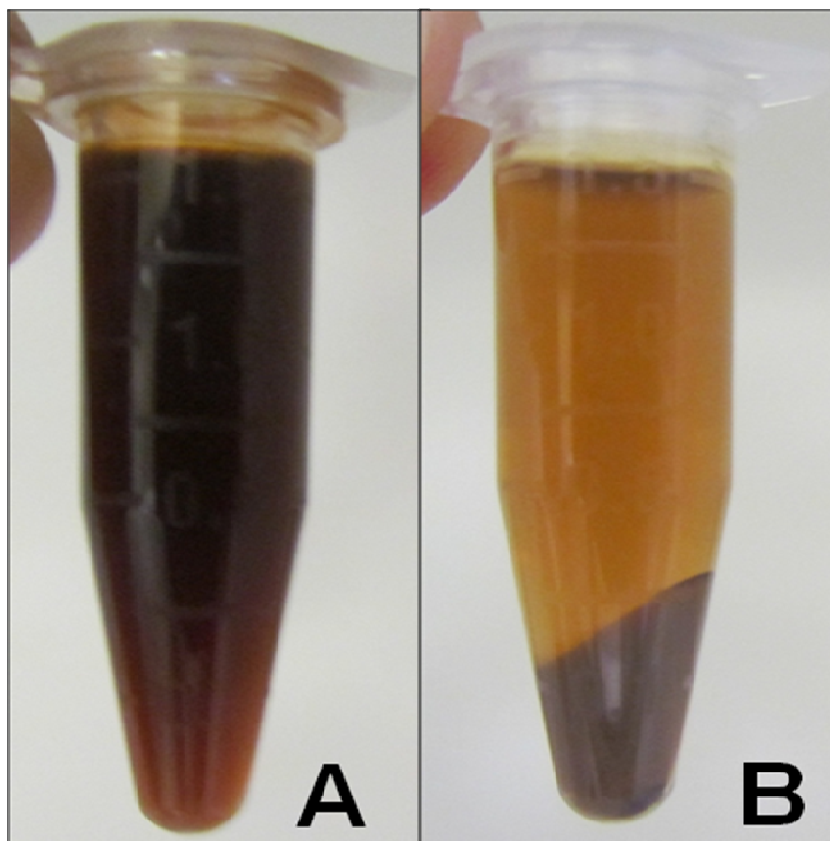
**Figura 16.** Emulsões, após a separação das fases por CPE, preparadas com 200 mg de óleo cru, 6% ( $m v^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup> e diferentes volumes de clorofórmio: A = 100  $\mu L$ ; B = 200  $\mu L$ ; C = 300  $\mu L$ ; D = 400  $\mu L$ ; E = 500  $\mu L$  e F = 600  $\mu L$ .

#### 4.4.2. Influência da ultracentrifugação na separação da fase pesada e material particulado

O estudo da influência do meio ácido mostrou que os elementos Fe, Ni e V ligados aos compostos não porfirínicos podem ser quantitativamente extraídos para

a fase aquosa e que compostos porfirínicos desses elementos não sofrem efeito do ácido e não são extraídos para a fase aquosa. Entretanto, como comentado anteriormente, podem existir compostos organometálicos não porfirínicos estáveis (e.g. asfaltenos), cujos elementos ligados podem não ser extraídos totalmente em meio ácido. Nesse caso, a determinação indireta de metaloporfirinas baseada somente nas determinações dos elementos presentes na fase rica em Triton X-100<sup>®</sup> e/ou aquosa, após quebra de emulsão, pode apresentar erros por considerar, como metaloporfirinas, as espécies estáveis com elementos fortemente ligados à fração pesada ou ainda ao material particulado disperso no óleo cru, os quais seriam incorporados à fase orgânica. Uma alternativa para resolver este problema foi separar a fração pesada e material particulado disperso no óleo cru antes de proceder à quebra da emulsão. Nesse caso, a fração pesada dos compostos organometálicos e particulados foi separada dos demais (inorgânicos + compostos orgânicos porfirínicos + compostos orgânicos leves não porfirínicos) por ultracentrifugação.

A Figura 17 mostra fotografias de emulsões de óleo cru antes e após a separação da fração pesada e do material particulado (coloides). É importante destacar que durante a ultracentrifugação, a temperatura do sistema foi mantida à 20°C para desfavorecer a formação do ponto nuvem, evitando o arraste das metaloporfirinas. A Figura 17B permite observar uma parte mais escura, no fundo do frasco contendo a emulsão após centrifugação, correspondente à fração pesada (asfaltenos) do óleo cru.



**Figura 17.** Emulsão de óleo cru antes (A) e após (B) 15 min de ultracentrifugação.

O meio ácido ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl) foi fundamental para a separação da fração pesada e dos particulados do óleo cru. Até esse momento, não há uma explicação para esse comportamento, no entanto, pode-se inferir que deve ter ocorrido a protonação de grupos ácidos das macromoléculas, diminuindo assim a solubilidade destas em meio aquoso.

Foram feitos experimentos sistemáticos para comprovar que somente as frações dos pesados e particulados estavam sendo arrastados e que os elementos Fe, Ni e V nas formas inorgânicas e orgânicas porfirínicas permaneciam no sobrenadante após a ultracentrifugação. Conforme pode ser observado na Tabela 21, as concentrações de Fe Ni e V, nas formas inorgânicas e de metaloporfirinas, em  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de HCl e 6% ( $\text{m v}^{-1}$ ) de Triton X-100<sup>®</sup>, antes (Tabela 21, coluna A) e após (Tabela 21, coluna B) a ultracentrifugação, permaneceram constantes,

indicando que não ocorreram perdas por arraste. Por outro lado, a determinação dos elementos em emulsão de óleo cru, preparada a partir de 200 mg óleo + 0,1 mol L<sup>-1</sup> de HCl + 1,6% (v v<sup>-1</sup>) CHCl<sub>3</sub> + 6% (m v<sup>-1</sup>) Triton X-100<sup>®</sup>, antes (Tabela 21, coluna C) e após (Tabela 21, coluna D) a ultracentrifugação, mostrou que parte da concentração dos elementos Fe, Ni e V presentes no óleo cru é arrastada juntamente com a fase pesada. Esses resultados levam a concluir que existem elementos fortemente ligados às macromoléculas e que não são afetados pelo meio ácido.

Para demonstrar que as espécies inorgânicas e orgânicas porfirínicas permaneciam no sobrenadante na presença de óleo cru após a ultracentrifugação, foram feitos novos testes com emulsão de óleo cru, porém com adição de concentrações conhecidas dessas espécies (Tabela 21, coluna A+C). Nesta condição, descontando a fração precipitada do óleo cru, não foi observada diferença significativa entre as concentrações determinadas na emulsão (Tabela 21, coluna A+C) e no sobrenadante, após a ultracentrifugação (Tabela 21, coluna A+D).

**Tabela 21.** Determinação de Fe, Ni e V em soluções de referência e emulsão de óleo cru, sem e com adição, antes e após ultracentrifugação

Espécie	A (µg L <sup>-1</sup> )	B (µg L <sup>-1</sup> )	C (µg L <sup>-1</sup> )	D (µg L <sup>-1</sup> )	A+C (µg L <sup>-1</sup> )	A+D (µg L <sup>-1</sup> )
Fe	50*	49 ± 1	30 ± 2	15 ± 4	90 ± 5	73 ± 3
	62 ± 3**	64 ± 2			90 ± 4	80 ± 3
Ni	50*	51 ± 1	138 ± 9	66 ± 3	176 ± 8	123 ± 8
	53 ± 1***	52 ± 1			191 ± 9	95 ± 4
V	50*	52 ± 3	144 ± 10	105 ± 4	200 ± 14	146 ± 7
	81 ± 1****	79 ± 1			220 ± 12	190 ± 8

\* valor adicionado (teórico) de espécies inorgânicas

\*\*FeCITPP; \*\*\*NiTPP; \*\*\*\*VOOEP. Maiores detalhes discutidos no texto

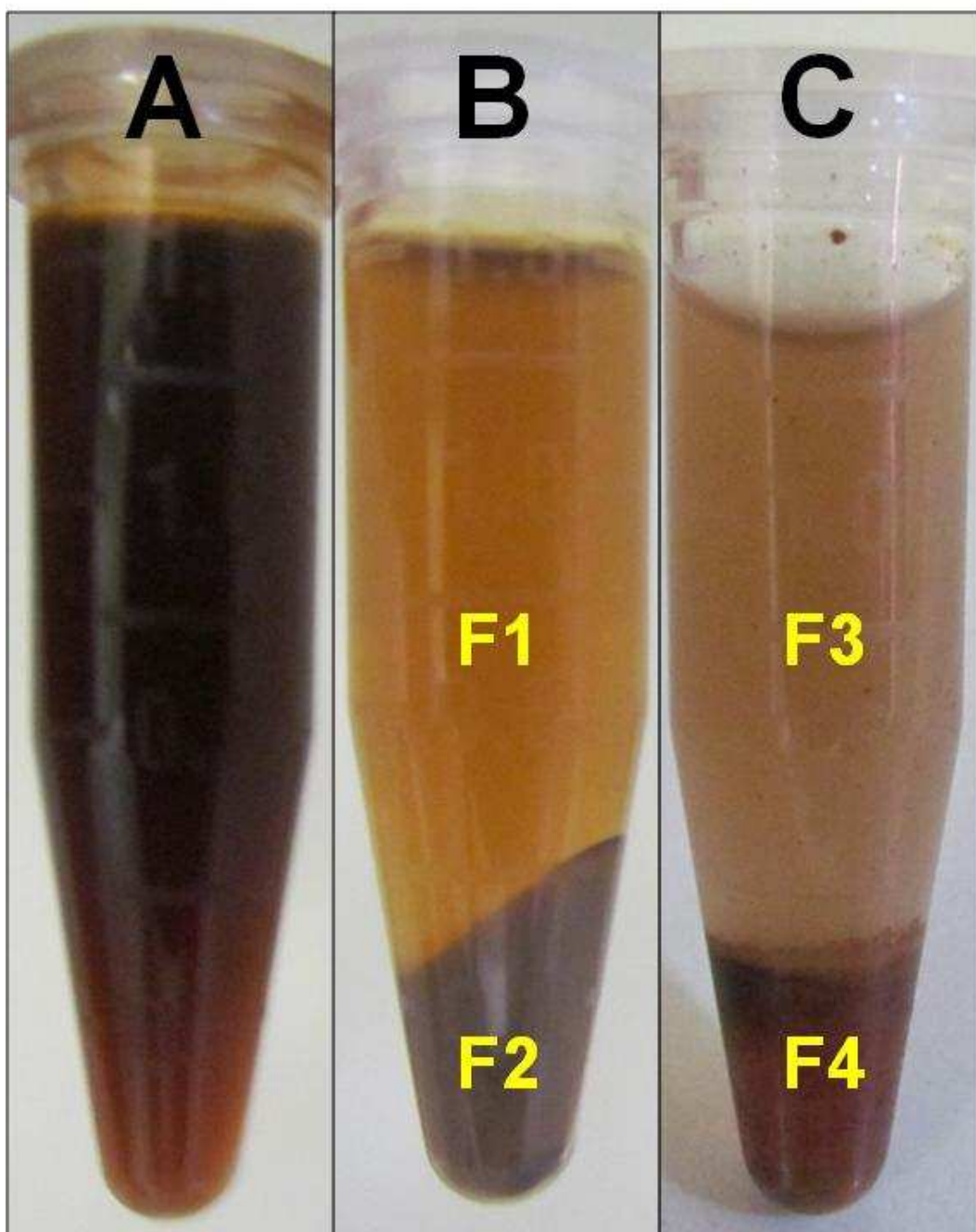


Os resultados apresentados na Tabela 21 mostram que o procedimento de ultracentrifugação se mostrou eficiente para a separação dos elementos associados à fase pesada e/ou particulados da emulsão, sem afetar as espécies inorgânicas e porfirínicas.

#### **4.4.3. Determinação indireta de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru empregando CPE e ultracentrifugação**

Por meio dos procedimentos de separação desenvolvidos é possível determinar, de modo indireto, o teor de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru. Na Figura 18 estão apresentadas fotografias de cada uma das etapas do processo para a determinação indireta das metaloporfirinas. Primeiramente deve se determinar as concentrações totais dos elementos na emulsão (Figura 18A), em seguida no sobrenadante da emulsão após ultracentrifugação (Figura 18B) e finalmente na fase aquosa, após CPE (Figura 18C).

É importante frisar que, a separação das fases na CPE não deve ser feita por centrifugação, mesmo em baixa rotação (1000 rpm), pois neste caso, o óleo contido na fase rica em Triton X-100<sup>®</sup> é arrastado para a parte superior, acima da fase aquosa, produzindo três fases, assim como mostrado na Figura 19. Essa separação ocorre mesmo com o uso de clorofórmio como diluente.



**Figura 18.** Emulsões para fracionamento do óleo cru: total (A); após ultracentrifugação (B), sendo (F1) = inorgânicos solúveis + organometálicos leves solúveis + metaloporfirinas; (F2) = orgânicos pesados + particulados; e após CPE (C), sendo (F3) = inorgânicos solúveis + elementos fracamente ligados aos orgânicos e (F4) = metais fortemente ligados aos orgânicos + orgânicos pesados + particulados + metaloporfirinas.



**Figura 19.** Influência da centrifugação a 1000 rpm sobre a separação das fases após CPE.

Ao avaliar os resultados obtidos a partir dos sistemas apresentados na Figura 18 pode se concluir que o sobrenadante da emulsão, após a ultracentrifugação (F1 da Figura 18B) contém as espécies inorgânicas, organometálicas leves e metaloporfirinas enquanto que a fase aquosa, após CPE (F3 da Figura 18C) contém as espécies inorgânicas e organometálicas leves sem as metaloporfirinas. Desta forma, considerando que os metais ligados aos organometálicos leves estejam

fracamente ligados, a determinação das metaloporfirinas pode ser calculada de forma simples, aplicando-se a seguinte equação aos resultados:

$$C_M = C_{F1} - C_{F3}$$

sendo  $C_M$  a concentração de metaloporfirina,  $C_{F1}$  a concentração do elemento no sobrenadante após ultracentrifugação (inorgânicos solúveis + organometálicos leves + metaloporfirinas) e  $C_{F3}$  a concentração do elemento no sobrenadante após CPE (inorgânicos solúveis + organometálicos leves).

A presença dos elementos Fe, Ni e V ligados aos asfaltenos (Figura 18B, F2) e porfirinas (Figura 18B, F1) na emulsão do óleo cru após ultracentrifugação foi comprovada por meio da separação das frações do óleo cru em saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos empregando o método de referência (SARA).

#### **4.4.4. Uso do método SARA para confirmação do método proposto**

Para avaliar a exatidão do método proposto para a determinação indireta de porfirinas de Fe, Ni e V foram empregados métodos clássicos de precipitação e separação cromatográfica, conforme discutido abaixo.

Uma emulsão de óleo cru foi submetida à ultracentrifugação para a separação e posteriormente análise da fração pesada do óleo cru. Os resultados das determinações de Fe, Ni e V na fração pesada, contendo os asfaltenos, foram comparados com aqueles obtidos com o método de referência (SARA), conforme mostrado na Tabela 22. A separação dos asfaltenos por SARA é baseado na precipitação dos mesmos com n-heptano a quente (90°C) seguido de diluição do precipitado com tolueno (DUYCK *et al.*, 2002; VALE *et al.*, 2008). Os resultados da Tabela 22 mostram a concordância entre os valores obtidos pelos dois métodos,

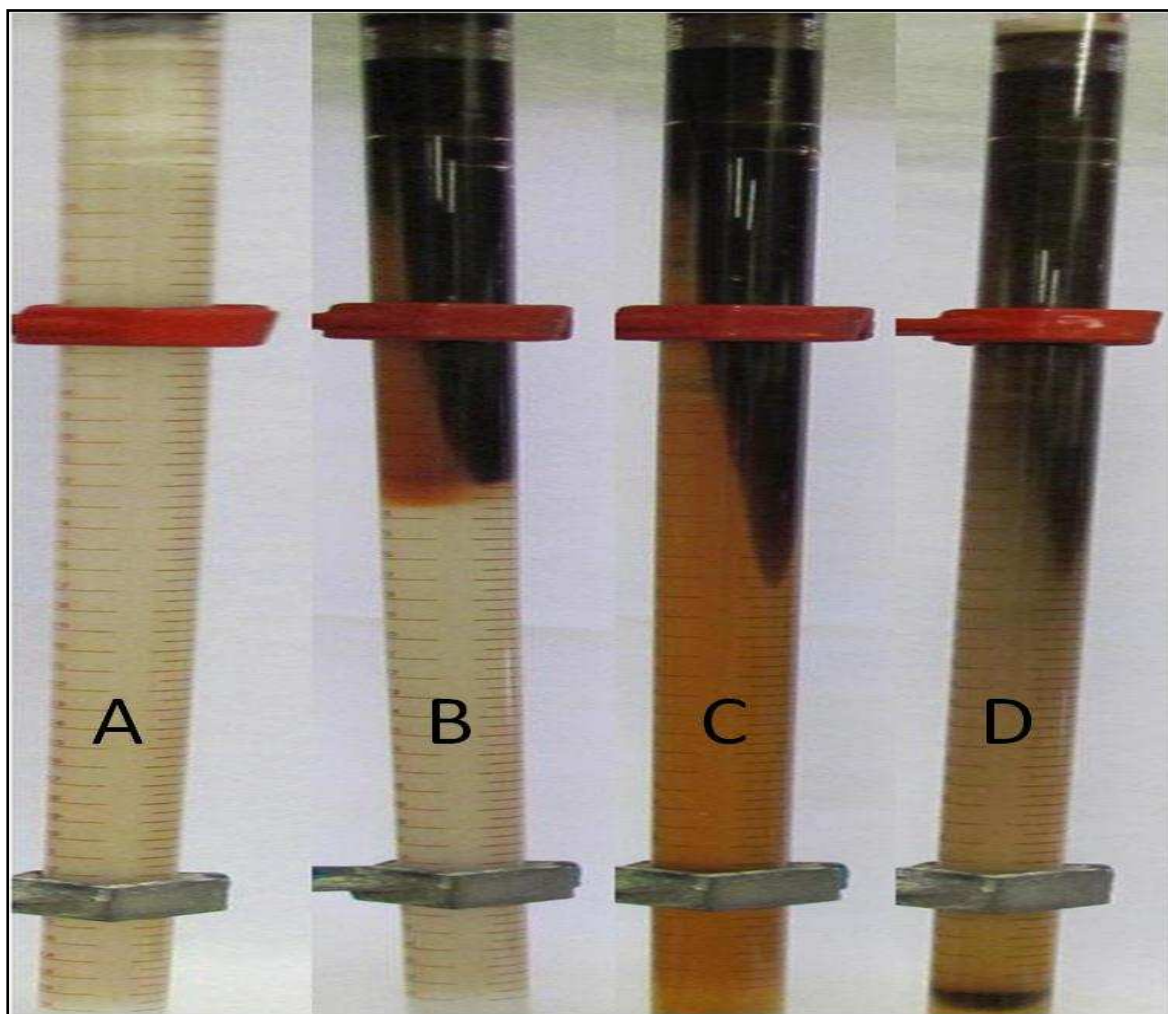
confirmando que os elementos presentes na fração pesada do óleo cru, separada por ultracentrifugação, estão ligados aos compostos de asfaltenos.

**Tabela 22.** Determinação de Fe, Ni e V na fração pesada do óleo cru

Elemento	Ultracentrifugação ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	Precipitação com n-heptano ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
Fe	$1,2 \pm 0,1$	$1,3 \pm 0,2$
Ni	$0,5 \pm 0,2$	$0,6 \pm 0,1$
V	$1,7 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$

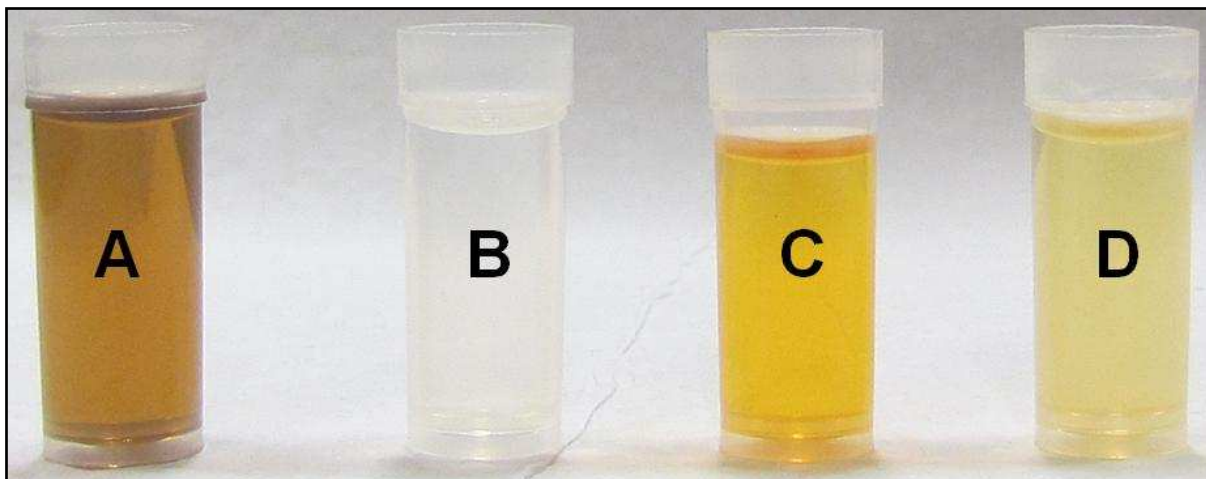
Adicionalmente, 400  $\mu\text{L}$  da fração pesada (asfaltenos) precipitada com n-heptano foi emulsificada com 7,5 mL de Triton X-100<sup>®</sup> (20% m v<sup>-1</sup>) (volume final = 25 mL) e submetida à ultracentrifugação. Os resultados das determinações de Fe, Ni e V no sobrenadante e decantado comprovaram que os asfaltenos são realmente mantidos na fase decantada e que não são extraídos para o sobrenadante.

A parte solúvel do óleo cru em n-heptano (maltenos) foi fracionada em coluna cromatográfica com emprego de hexano, hexano + diclorometano, diclorometano e metanol como diluentes (VALE *et al.*, 2008), conforme mostrado na Figura 20. É possível verificar claramente a separação das frações do óleo cru em função do tempo.



**Figura 20.** Coluna cromatográfica em diferentes tempos do fracionamento do óleo cru. A = 0 h; B = 1 h; C = 2 h e D = 3,5 h.

Após a separação cromatográfica do óleo foram obtidas três frações visivelmente distintas (Figura 21): uma fração incolor composta predominantemente de saturados e aromáticos leves (Figura 21B), uma fração castanho-escuro contendo poliaromáticos (Figura 21C) e uma fração castanho-claro contendo todas as resinas (Figura 21D). A fração precipitada em n-heptano e recuperada em tolueno está mostrada na Figura 21A.



**Figura 21.** Frações do óleo cru obtidas após precipitação com n-heptano (A) e separação cromatográfica (B = Fração 1, C = Fração 2 e D = Fração 3) (SARA).

As frações mostradas na Figura 21 foram analisadas por GF AAS e os resultados indicaram um balanço de massas de 101% para Fe, 50% para Ni e 84% para V, conforme pode ser visto na Tabela 23. A massa total esperada para cada elemento foi determinada pela análise do óleo cru na emulsão (200 mg de óleo cru + 0,5% v v<sup>-1</sup> de hexano + 6% m v<sup>-1</sup> de Triton X-100<sup>®</sup>), sendo posteriormente extrapolada para a massa utilizada no método SARA (1 g).

Na Tabela 23 pode ser observado que baixas concentrações de Fe foram determinadas nas frações mais apolares, incluindo a fração dos aromáticos, na qual esperava-se encontrar as porfirinas. Por outro lado, esse elemento foi majoritariamente encontrado nos asfaltenos, indicando que o Fe presente no óleo cru pode estar ligado ao asfaleno ou associado aos particulados.

É importante destacar que uma fração escura contendo parte dos compostos polares do óleo cru permaneceu retida na fase estacionária da coluna cromatográfica (Silicagel<sup>®</sup>), o que poderia explicar a baixa recuperação de Ni. Resultados semelhantes foram observados previamente para Ni e V (VALE *et al.*, 2008).

As fases obtidas com o método SARA foram analisadas por RP-HPLC para confirmação da presença das espécies porfirínicas de Fe, Ni e V no óleo cru.

**Tabela 23.** Concentrações de Fe, Ni e V determinadas nas frações obtidas após separação pelo método S.A.R.A. em relação a concentração total

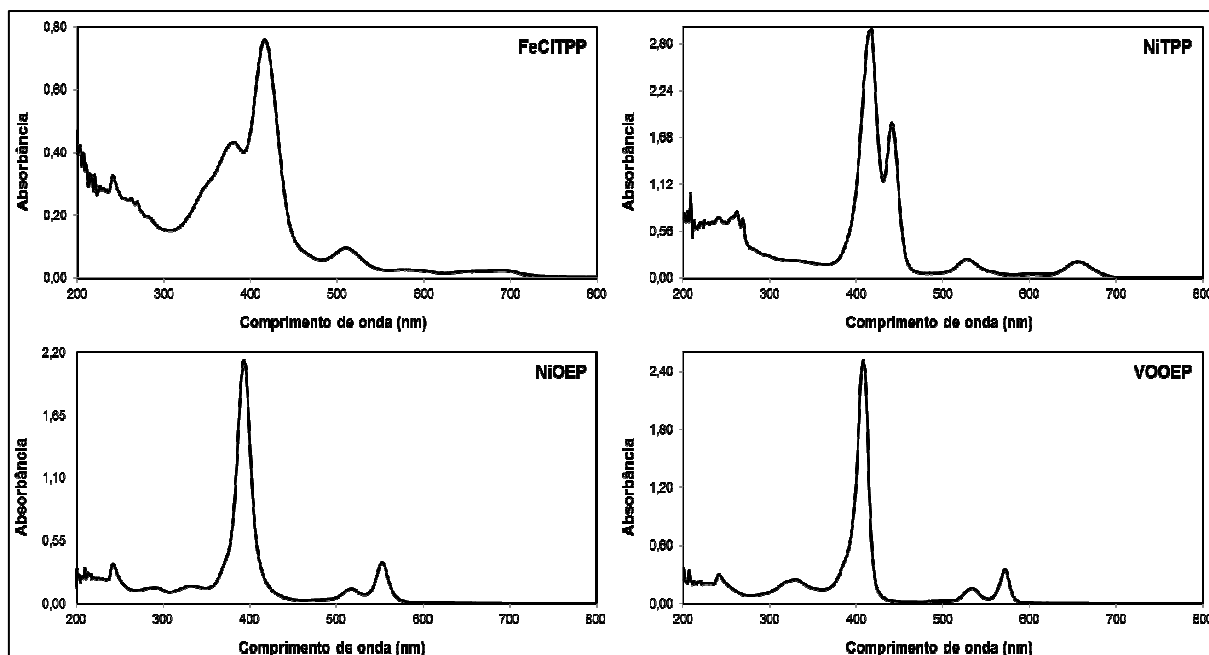
Elemento	Saturados (%)	Aromáticos (%)	Resinas (%)	Asfaltenos (%)	Total (µg)	Balanço de massas (%)
Fe	-	2,1	4,7	93,4	0,266 ± 0,01	101
Ni	1,9	31,0	7,9	9,5	1,32 ± 0,04	50
V	5,3	31,5	24,2	23,3	1,24± 0,07	84

#### 4.4.4.1. Separação das metaloporfirinas por RP-HPLC

As espécies porfirínicas foram identificadas no óleo cru por meio de cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC). Para otimização do método, inicialmente foram avaliados os espectros de absorção dos padrões de metaloporfirinas (FeCITTP, NiTPP, NiOEP e VOOEP), por espectrofotometria UV/vis e, posteriormente, os parâmetros relacionados à fase móvel, tais como, modo de operação, tipo de solvente e vazão. As melhores condições de separação foram obtidas empregando-se o seguinte programa (etapa / tempo / eluição): Etapa 1 / 0 – 8 min / isocrático, bomba A (metanol 100% v v<sup>-1</sup>); Etapa 2 / 8 – 40 min / gradiente, bomba B (clorofórmio/metanol 20/80% v v<sup>-1</sup>), com vazão de 0,5 mL min<sup>-1</sup>. O comprimento de onda utilizado (400 nm) foi aquele que proporcionou maior sinal de absorbância, obtido em varreduras de soluções das porfirinas, conforme mostrado na Figura 22.



É importante salientar que a comparação dos espectros obtidos com soluções padrão de metaloporfirinas recém-preparadas com aqueles obtidos com soluções preparadas a mais de 30 dias, armazenada sobre refrigeração ( $-2^{\circ}\text{C}$ ), apresentaram perfis e intensidades de absorção bastante semelhantes, mostrando, portanto não haver degradação das mesmas em clorofórmio, por pelo menos 30 dias.

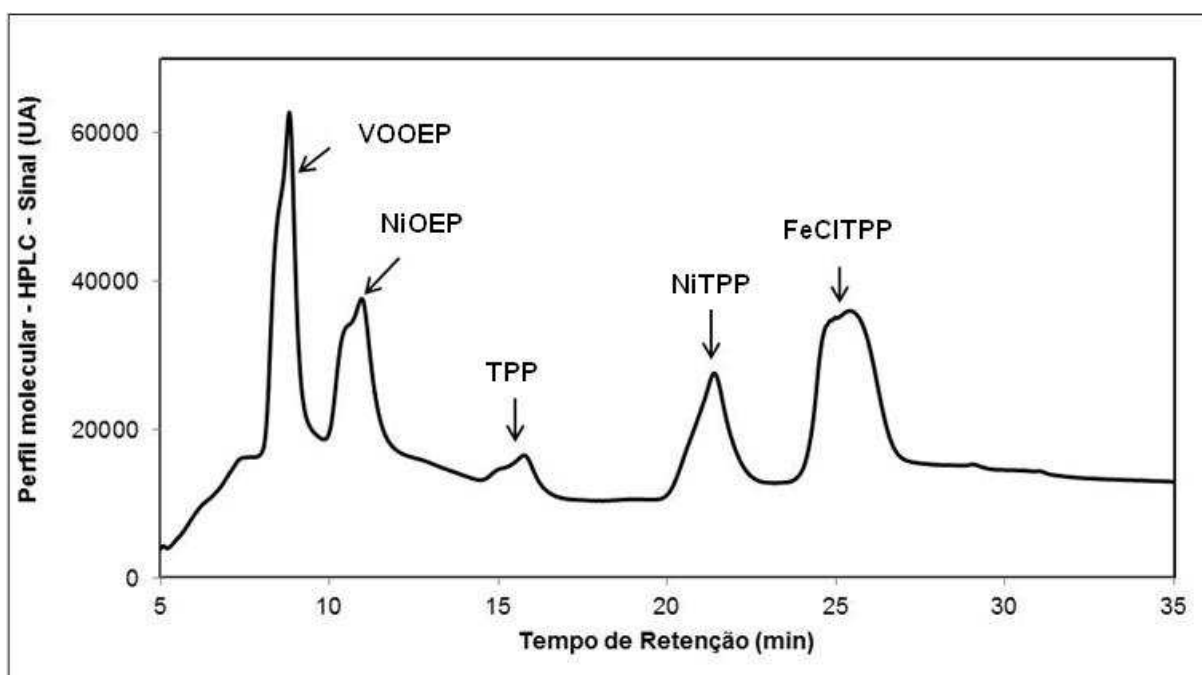


**Figura 22.** Espectros UV-Vis de metaloporfirinas de Fe, Ni e V ( $\sim 10 \text{ mg L}^{-1}$ ) dissolvidas em clorofórmio.

Com o objetivo de avaliar os tempos de retenção das metaloporfirinas de interesse, soluções padrão de porfirinas de Fe, Ni e V, dissolvidas previamente em clorofórmio e diluídas adequadamente em metanol, foram submetidas à separação cromatográfica por RP-HPLC. O cromatograma obtido para uma solução multi-elementar contendo as metaloporfirinas está mostrado na Figura 23. Como pode ser visto, as condições cromatográficas empregadas foram suficientes para separação das porfirinas de Fe, Ni e V nas soluções dos padrões. A ordem de eluição seguiu a polaridade das metaloporfirinas ( $\text{VOOEP} > \text{NiOEP} > \text{NiTPP} > \text{FeCITPP}$ ). Além dos picos correspondentes às metaloporfirinas de Fe, Ni e V, foi observado

aparecimento de pico próximo a 15 min, o qual se deve a impurezas de TPP (tetra fenil porfirina) nos padrões de NiTPP e FeCITPP (pureza = 95% m m<sup>-1</sup>).

Com o objetivo de identificar as porfirinas de Fe, Ni e V naturalmente presentes no óleo cru, o procedimento de ultracentrifugação foi aplicado a uma emulsão contendo 200 mg de óleo cru. O sobrenadante (Figura 18B, F1) foi filtrado (0,45 µm) e submetido ao mesmo procedimento de separação citado acima. Entretanto, devido ao nível traço das metaloporfirinas no óleo cru, e a baixa sensibilidade do detector utilizado (detecção por UV/vis), não foi possível determiná-las, e, conseqüentemente, identificá-las.

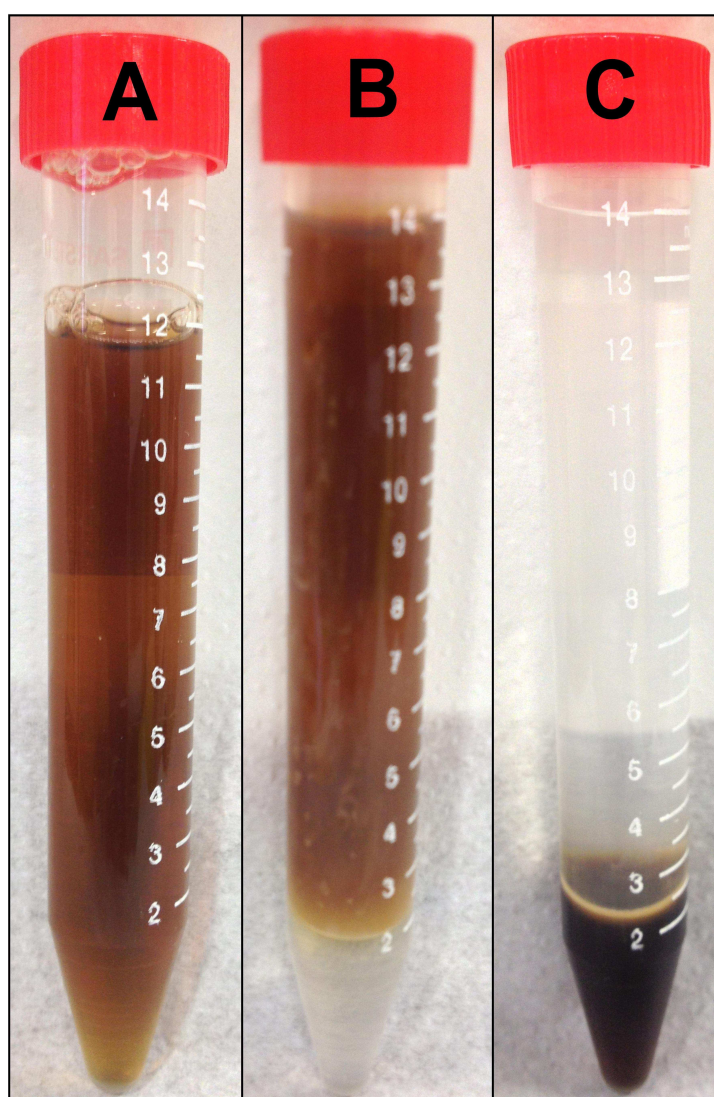


**Figura 23.** Separação cromatográfica (HPLC) de solução padrão contendo 50 mg L<sup>-1</sup> de FeCITPP, 5 mg L<sup>-1</sup> de NiOEP, 5 mg L<sup>-1</sup> de NiTPP e 5 mg L<sup>-1</sup> VOOEP em clorofórmio.

A fim de solucionar este problema, inicialmente foi avaliado o uso de maior massa do óleo cru (400 mg) na formação da emulsão para aumento da detectabilidade das metaloporfirinas no sobrenadante, após a ultracentrifugação.

Contudo, quando o procedimento de ultracentrifugação foi realizado, a massa excedente do óleo (não estabilizada) ficou acima da fase aquosa. Por este motivo esta estratégia foi abandonada e uma etapa de pré-concentração das metaloporfirinas foi avaliada.

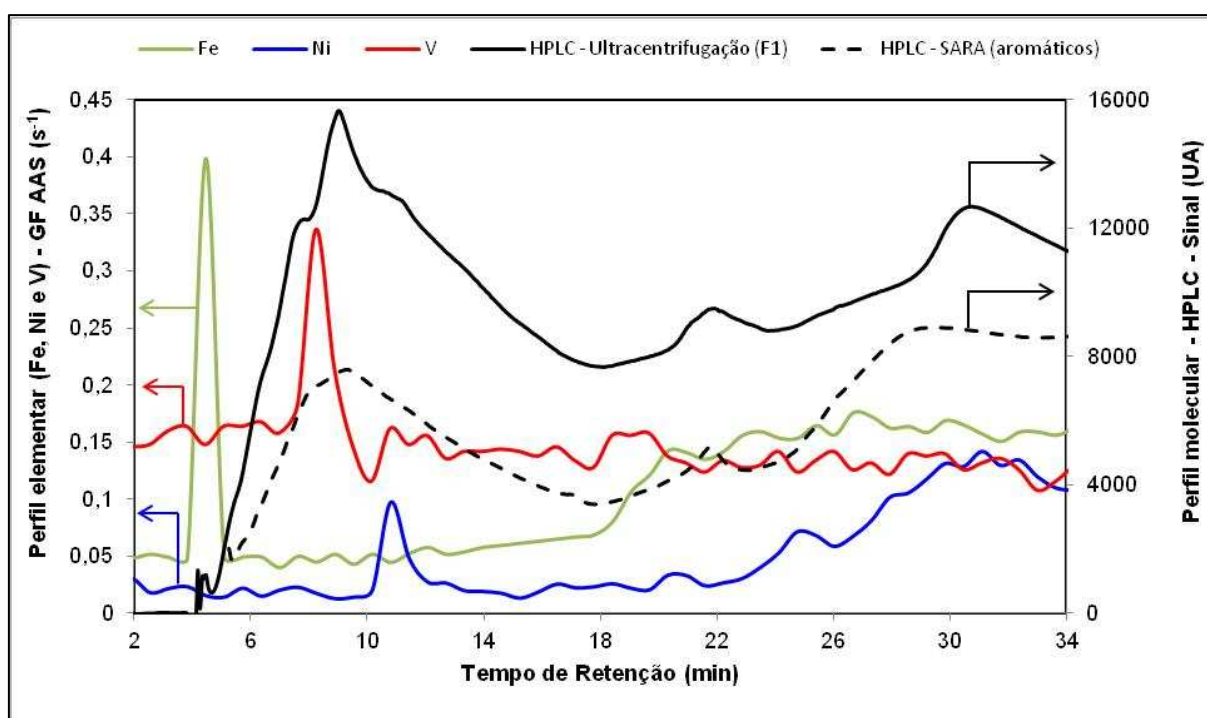
Para isso, 12 mL de sobrenadante da emulsão de óleo cru, obtido após ultracentrifugação, foi submetida à extração líquido-líquido (LLE) com 2 mL de clorofórmio, conforme pode ser observado na Figura 24.



**Figura 24.** Pré-concentração de porfirinas de Fe, Ni e V em clorofórmio empregando-se extração líquido-líquido. A: fase aquosa da emulsão após ultracentrifugação; B: fase aquosa da emulsão após ultracentrifugação com adição de 2 mL de clorofórmio e C: condição B após agitação manual.

Adicionalmente, a fase aquosa obtida após a LLE foi analisada por GF AAS e os resultados encontrados para Fe, Ni e V mostraram valores abaixo dos seus respectivos limites de detecção, provando que a extração das porfirinas para clorofórmio foi quantitativa.

Uma vez concentrada em clorofórmio, as metaloporfirinas foram filtradas (0,45  $\mu\text{m}$ ) e submetidas ao procedimento de separação por HPLC. Na Figura 25 podem ser observados perfis bastante semelhantes entre os cromatogramas obtidos com a fração composta dos aromáticos contendo as porfirinas, via método SARA, e o sobrenadante da emulsão, via ultracentrifugação.



**Figura 25.** Cromatograma do sobrenadante da emulsão do óleo cru após ultracentrifugação e LLE, com perfil de detecção molecular (UV-vis) e elemental (SIMAAS). Para melhor visualização os sinais de absorvância de V foram multiplicado por 40X.

Adicionalmente, as frações eluídas, coletadas do HPLC, foram analisadas por SIMAAS. Os sinais de absorvância de Fe, Ni e V também estão mostrados na Figura 25. Pode-se verificar que os perfis elementares de Ni e V correspondem aos perfis moleculares obtidos com o sobrenadante da emulsão (Figura 23), indicando a possível correlação desses com porfirinas presentes no óleo cru. Por outro lado, percebe-se claramente que o perfil elementar de Fe não corresponde aos perfis moleculares obtidos para o sobrenadante da emulsão após ultracentrifugação, fração dos aromáticos (SARA) e padrão porfirínico (FeCITPP), indicando que, na amostra analisada, Fe não está ligado a porfirinas.

Esses resultados para Fe, Ni e V também podem ser comparados com aqueles registrados nas Tabelas 18 e 23, cujos valores de concentração de Fe foram encontrados somente na fração rica em Triton X-100<sup>®</sup> (Tabela 18) e na fração pesada de asfaltenos (Tabela 23).

#### **4.4.5. Análise das amostras**

Conforme já discutido, os resultados das determinações de Fe nas frações obtidas por SARA mostraram ausência desse elemento nos aromáticos e resinas. Desta forma, foi possível concluir que, na amostra analisada, as espécies de Fe não estavam ligadas aos compostos orgânicos, podendo estar associadas a material particulado ou ligadas fortemente ao material pesado do óleo cru. Por este motivo, não foi possível determinar porfirinas desse elemento.

Nas Tabelas 24 e 25 estão apresentados os resultados das determinações de Ni e V em diferentes frações do óleo cru, pelo método proposto. Os resultados das determinações de porfirinas de Ni e V, pelo método proposto mostraram que, cerca

de 40% de Ni e 70% de V da amostra de óleo cru analisada estão ligados às porfirinas. Adicionalmente, foram realizadas adições de espécies inorgânicas ( $\text{NiCl}_2$  e  $\text{VSO}_4$ ) e porfirínicas (NiOEP, NiTPP e VOOEP). Percebe-se que, quando padrões aquosos foram adicionados, a concentração total das porfirinas não foi alterada, embora o conteúdo total tenha sido aumentado proporcionalmente. Quando padrões porfirínicos foram adicionados à emulsão do óleo cru, a concentração das porfirinas, determinadas pelo método proposto, foram aumentadas proporcionalmente, conforme esperado. Assim, os resultados das adições atestaram a metodologia utilizada para determinar as porfirinas de Ni e V.

**Tabela 24.** Determinação de porfirinas de Ni em óleo cru empregando o método proposto ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

Fase	A	B	C	D
Sobrenadante após ultracentrifugação (F1)	66 ± 2	113 ± 3	143 ± 5	105 ± 3
Decantado após ultracentrifugação	72	73	67	74
Aquosa após CPE (F3)	10 ± 1	60 ± 3	9 ± 1	11 ± 3
Rica em Triton X-100 <sup>®</sup> após CPE	128	126	201	168
Porfirina (F1 – F3)	56	53	134	94
Total	138 ± 7	186 ± 9	210 ± 6	179 ± 10

A: 0,2g de óleo cru; B: 0,2g de óleo cru + 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni ( $\text{NiCl}_2$ ); C: 0,2g de óleo cru + 82  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni ( $\text{NiOEP}$ ) e D: 0,2g de óleo cru + 39  $\mu\text{g L}^{-1}$  de Ni ( $\text{NiTPP}$ ).

**Tabela 25.** Determinação de porfirinas de V em óleo cru empregando o método proposto ( $\mu\text{g L}^{-1}$ )

Fase	A	B	C	D
Sobrenadante após ultracentrifugação (F1)	100 ± 9	146 ± 4	165 ± 6	182 ± 3
Decantado após ultracentrifugação	22	25	25	21
Aquosa após CPE (F3)	13 ± 1	64 ± 3	12 ± 1	14 ± 1
Rica em Triton X-100 <sup>®</sup> após CPE	109	107	178	189
Porfirina (F1 – F3)	87	82	153	168
Total	122 ± 7	171 ± 5	190 ± 4	203 ± 10

A: 0,2g de óleo cru; B: 0,2g de óleo cru + 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de V ( $\text{VSO}_4$ ); C: 0,2g de óleo cru + 65  $\mu\text{g L}^{-1}$  de V ( $\text{VOOEP}$ ) e D: 0,2g de óleo cru + 83  $\mu\text{g L}^{-1}$  de V ( $\text{VOOEP}$ ).

## 5. CONCLUSÃO

A contribuição desta tese para a determinação total dos elementos em óleo cru e derivados está presente no preparo de amostras, no qual se buscou melhorar a sensibilidade dos métodos a partir da estabilização de maiores massas de amostra na emulsão e também com a possibilidade de determinações simultâneas dos elementos por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite e detecção simultânea (SIMAAS).

Para a determinação de Cr, Fe, Ni e V em óleo cru foi possível a obtenção de emulsão estável com 60 mg de óleo cru, 0,5% (v v<sup>-1</sup>) de hexano e 6% (m v<sup>-1</sup>) de Triton X-100<sup>®</sup>. O uso do modificador permanente NbC, com o intuito de melhorar a sensibilidade para o V não foi eficiente, possivelmente devido a interação entre esse elemento e o modificador, gerando efeito de memória e piorando ainda mais a sensibilidade. O mesmo também foi observado para os outros elementos com o uso de NbC como modificador permanente. O uso de 10 µg de Mg como modificador químico permitiu as determinações de Cr, Fe, Ni e V com boa precisão (RSD<10%) e exatidão (nível de confiança de 95%). O método proposto para a determinação de Cr, Fe, Ni e V por SIMAAS mostrou-se rápido, é possível a determinação de 12 amostras/h, incluindo a etapa de preparo da amostra. Considerando a detecção simultânea dos 4 elementos, foram possíveis 48 determinações/h (n = 3 repetições), reduzindo tempo e custo das análises.

Os elementos Cu, Co, Pb e Se encontram-se em menores concentrações nas amostras e, conseqüentemente, foi necessário aumentar as massas de amostra para o preparo das emulsões. Nesse caso, o aspecto fundamental para se conseguir emulsões estáveis, mesmo com maiores massas de amostra, foi executar agitação



ultrassônica antes da diluição final. Portanto, para manter a estabilidade de emulsão de óleo cru, durante pelo menos 20 min, deve ser respeitada a sequência experimental, mistura-se 400 mg de amostra com 125  $\mu\text{L}$  de hexano e 7,5 mL de Triton X-100<sup>®</sup> (20% m v<sup>-1</sup>), com 30 min agitação ultrassônica e posterior diluição com água desionizada para 25 mL. O emprego de 20  $\mu\text{g}$  de Pd como modificador químico e o ajuste dos tempos e etapas do programa de aquecimento foi decisivo para evitar microexplosões durante a etapa de pirólise, aumentando assim o tempo de vida do tubo de grafite. As determinações de Cu, Fe, Ni e V também foram executadas com boa precisão (RSD<4%) e exatidão (nível de confiança de 95%). Nesse método também foi possível a determinação de 12 amostras/h, sem a etapa de preparo da amostra. Sendo assim, foram possíveis 48 determinações/h (n = 3 repetições), também com redução de tempo e custo das análises.

O método desenvolvido para a determinação monoelementar de Si por GF AAS em emulsões de óleo cru, gasolina e diesel foi sensível. Para esse caso, o uso de NbC como modificador químico permanente combinado com 20  $\mu\text{g}$  de Pd como modificador químico co-injetado foi essencial para tal desempenho. A plataforma modificada com NbC evitou a formação de carbeto de silício (SiC) e o Pd estabilizou espécies voláteis, como SiO<sub>2</sub>, aumentando a sensibilidade em até 6 vezes. Outro fato notadamente importante foi o aumento do tempo de vida do tubo de grafite, devido ao desgaste pela reatividade do Si com o carbono, de 100 para até 400 ciclos de aquecimento.

O método não cromatográfico proposto para a determinação de porfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru gerou resultados adequados, particularmente para Ni e V. A ideia de partir de uma emulsão para a determinação total dos elementos e com posterior ultracentrifugação e extração por ponto nuvem mostrou-se fácil e prático.

Nesse caso, o uso de meio ácido foi mandatório para permitir a diferenciação dos elementos fracamente ligados às espécies orgânicas dos elementos fortemente ligados às porfirinas. O emprego do método clássico SARA e RP-HPLC permitiu concluir que combinando a ultracentrifugação com a extração por ponto nuvem, as porfirinas de Ni e V podem ser determinadas a partir de um cálculo simples, conhecendo-se as concentrações dos elementos no sobrenadante e na fase aquosa da CPE.

Espera-se que os métodos simples e rápidos desenvolvidos para determinações totais de Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, Si e V e de porfirinas de Fe, Ni e V contribuam para o avanço das análises químicas voltadas aos produtos petroquímicos (e.g. óleo cru, gasolina e diesel), as quais são importantes para controle de qualidade e de processos.

## 6. REFERÊNCIAS

1. ADENIYI, A. A.; OWOADE, O. J. Total petroleum hydrocarbons and trace heavy metals in roadside soils along the Lagos–Badagry expressway, Nigeria. **Environmental Monitoring and Assessment**, v. 167, p. 625-630, 2010.
2. ALI, I.; ABOUL-ENEIN, H. Y. **Instrumental Methods in Metal Ion Speciation**. Boca Raton: Taylor & Francis Group, LLC, 2006.
3. ALMEIDA, C. M. S.; RIBEIRO, A. S.; SAINT'PIERRE, T. D.; MIEKELEY, N. Studies on the origin and transformation of selenium and its chemical species along the process of petroleum refining. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, p. 491-499, 2009.
4. AMAIS, R. S.; TARLEY, C. R. T. Experimental design approach in the diethyldithiocarbamate-nickel chelate preconcentration using cloud point method and determination by GF AA. **Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy**, v. 53, p. 130-140, 2008.
5. AMAIS, R. S.; GARCIA, E. E.; MONTEIRO, M. R.; NOGUEIRA, A. R. A.; NOBREGA, J. A. Direct analysis of biodiesel microemulsions using an inductively coupled plasma mass spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 146-150, 2010.
6. AMAIS, R. S.; DONATI, G. L.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. A simple dilute-and-shoot procedure for Si determination in diesel and biodiesel by microwave-induced plasma optical emission spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 106, p. 318-322, 2013.
7. AMARO, J. A. A.; FERREIRA, S. L. C. Application of factorial design and Doehlert matrix in the optimisation of instrumental parameters for direct determination of silicon in naphtha using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical of Atomic Spectrometry**, v. 19, p. 246-249, 2004.
8. AMORIM, A. C.; WELZ, B.; COSTA, A. C. S.; LEPRI, M. G.; VALE, R.; FERREIRA, S. L. C. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. **Talanta**, p. 349-359, 2007a.
9. AMORIM, F. A. C.; LIMA, D. C.; AMARO, J. A. A.; VALE, M. G. R.; FERREIRA, S. L. C. Methods for vanadium determination in fuel oil by GF AAS with microemulsification and acid digestion sampling, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 18, p. 1566-1570, 2007b.
10. ANTES, F. G. et al. Determination of toxic elements in coal by ICP-MS after digestion using microwave-induced combustion. **Talanta**, v. 83, p. 364-369, 2010.

11. ARANDA, P. R.; GÁSQUEZ, J. A.; OLSINA, R. A.; MARTINEZ, L. D.; GIL, R. A. Method development for Cd and Hg determination in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry with emulsion sample introduction. **Talanta**, v. 101, p. 353-356, 2012.
12. ASHLEY, K. Sonication as a sample preparation method for elemental analysis. In: MESTER, Z.; STURGEON, R. **Comprehensive Analytical Chemistry – Volume XLI – Sample Preparation for Trace Element Analysis**. Amsterdam: Elsevier, 2003. p. 353-366.
13. ATHAYDE, G. P. B. **Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS e de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando SS-GF AAS**. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2007.
14. AUCÉLIO, R. Q.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B. Sequential determination of Sb and Sn in used lubricating oil by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ru as a permanent modifier and microemulsion sample introduction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 15, p. 1389-1393, 2000.
15. AUCÉLIO, R. Q.; DOYLE, A.; PIZZORNO, B. S.; TRISTÃO, M. L. B.; CAMPOS, R. C. Electrothermal atomic absorption spectrometric method for the determination of vanadium in diesel and asphaltene prepared as detergentless microemulsions. **Microchemical Journal**, v. 78, p. 21-26, 2004.
16. AUCÉLIO, R. Q.; SOUZA, R. M.; CAMPOS, R. C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P. The determination of trace metals in lubricating oils by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 952-961, 2007.
17. AYDIN, I.; AYDIN, F.; HAMAMCI, C. Vanadium fractions determination in asphaltite combustion waste using sequential extraction with ICP-OES. **Microchemical Journal**, v. 108, p. 64-67, 2013.
18. BADJAGBO, K.; FURTOS, A.; ALAEE, M.; MOORE, S.; SAUVE, S. Direct Analysis of Volatile Methylsiloxanes in Gaseous Matrixes Using Atmospheric Pressure Chemical Ionization-Tandem Mass Spectrometry. **Analytical Chemistry**, v. 81, p. 7288-7293, 2009.
19. BADJAGBO, K.; HEROUX, M.; ALAEE, M.; MOORE, S.; SAUVE, S. Quantitative Analysis of Volatile Methylsiloxanes in Waste-to-Energy Landfill Biogases using Direct APCI-MS/MS. **Badjagbo, Koffi; Heroux, Martin; Alaee, Mehran; Moore, Serge; Sauve, Sebastien**, v. 44, p. 600-605, 2010.
20. BAKIRCIOGLU, D. Cloud point extraction for the preconcentration of palladium and lead in environmental samples and determination by flow injection flame atomic absorption spectrometry: CPE for preconcentration of Pd and Pb by FI-

- FAAS. **Environmental Science and Pollution Research**, v. 19, p. 2428-2437, 2012.
21. BETTINELLI, M.; SPEZIA, S.; BARONI, U.; BIZZARRI, G. Determination of trace elements in fuel oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after acid mineralization of the sample in a microwave oven. **Journal Of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 10, p. 555-560, 1995.
22. BINKS, B. P. (Ed.). **Modern Aspects of Emulsion Science**. Cambridge. ed. [S.l.]: The Royal Society of Chemistry, 1998.
23. BLOOM, N. S. Analysis and stability of mercury speciation in petroleum hydrocarbons. **Fresenius' Journal of Analytical Chemistry**, v. 366, p. 438-443, 2000.
24. BLUEMLEIN, K.; RAAB, K.; FELDMANN, J. Stability of arsenic peptides in plant extracts: off-line versus on-line parallel elemental and molecular mass spectrometric detection for liquid chromatographic separation. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 393, p. 357-366, 2009.
25. BOTTO, R. I. Sample preparation for crude oil, petroleum products and polymers. In: MESTER, Z.; STURGEON, R. **SAMPLE PREPARATION FOR TRACE ELEMENT ANALYSIS**. Amsterdam: Elsevier, v. 41, 2003. p. 683-721.
26. BOUYSSIERE, B.; BACO, F.; LOBINSKI, R. Analytical Methods for Speciation of Mercury in Gas Condensates: Critical Assessment and Recommendations. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 55, p. 639-648, 2000.
27. BOUYSSIERE, B.; BACO, F.; SAVARY, L.; GARRAUD, H.; GALLUPE, D. L.; LOBINSKI, R. Investigation of speciation of arsenic in gas condensates by capillary. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 16, p. 1329-1332, 2001.
28. BOUYSSIERE, B.; SZPUNAR, J.; POTIN-GATIER, M.; LOBINSKI, R. Sample Preparation Techniques for Elemental. In: CORNELIS, R. et al. **Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology**. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2003. Cap. 3.2, p. 95-102.
29. BROWN, G. N.; STYRIS, D. L.; HINDS, M. W. Mechanisms Controlling Direct Solid Sampling of Silicon from Gold Samples by Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. Part 2.\*Atomization from Aqueous and Solid Samples. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 10, p. 527-531, 1995.
30. BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Analytical applications of organized assemblies for on-line spectrometric determinations: present and future. **Talanta**, v. 64, p. 1099-1108, 2004.

31. BURGUERA, J. L.; BURGUERA, M. Analytical applications of emulsions and microemulsions. **Talanta**, v. 96, p. 11-20, 2012.
32. BUTCHER, D. J. Review: Recent Advances in Optical Analytical Atomic Spectrometry. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 68, p. 261-328, 2013.
33. CABAÑERO, A. I.; MADRID, Y.; CÁMARA, C. Enzymatic probe sonication extraction of Se in animal-based food samples: a new perspective on sample preparation for total and Se speciation analysis. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 381, p. 373-379, 2005.
34. CALDAS, L. F. S.; BRUM, D. M.; PAULA, C. E. R.; CASSELLA, R. J. Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Mn in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 110, p. 21-27, 2013.
35. CAPELO, J. L.; MADURO, C.; VILHENA, C. Discussion of parameters associated with the ultrasonic solid-liquid extraction for elemental analysis (total content) by electrothermal atomic absorption spectrometry. An overview. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 12, p. 225-232, 2005.
36. CASSELLA, R. J.; BARBOSA, B. A.; SANTELLI, R. E.; RANGEL, A. T. Direct determination of arsenic and antimony in naphtha by electrothermal atomic absorption spectrometry with microemulsion sample introduction and iridium permanent modifier. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 379, p. 66-71, 2004.
37. CASSELLA, R. J.; BRUM, D. M.; LIMA, C. F.; FONSECA, T. C. O. Direct determination of Cu and Fe in jet fuel by electrothermal atomic absorption spectrometry with injection of sample as detergent emulsions. **Fuel**, v. 90, p. 1215-1220, 2011a.
38. CASSELLA, R. J.; BRUM, D. M.; LIMA, C. F.; FONSECA, T. C. O. Stabilization of aviation gasoline as detergent emulsion for lead determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Fuel Processing Technology**, v. 92, p. 933-938, 2011b.
39. CAUMETTE, G.; LIENEMANN, C. P.; MERDRIGNAC, I.; PAUCOT, H.; BOUYSSIERE, B.; LOBINSKI, R. Sensitivity improvement in ICP MS analysis of fuels and light petroleum matrices using a microflow nebulizer and heated spray chamber sample introduction. **Talanta**, v. 80, p. 1039-1043, 2009a.
40. CAUMMETTE, G.; LIENEMANN, C. P.; MERDRIGNAC, I.; BOUYSSIERE, B.; LOBINSKI, R. Element speciation analysis of petroleum and related materials. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 263-276, 2009b.

41. CAUMMETTE, G.; LIENEMANN, C. P.; MERDRIGNAC, I.; BOUYSSIERE, B.; LOBINSKI, R. Fractionation and speciation of nickel and vanadium in crude oils by size exclusion chromatography-ICP MS and normal phase HPLC-ICP MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 1123-1129, 2010.
42. CHAINET, F.; COURTIADÉ, M.; LIENEMANN, C. P.; PONTIUS, J.; DONARD, O. F. X. Silicon speciation by gas chromatography coupled to mass spectrometry in gasolines. **Journal of Chromatography A**, v. 1218, p. 9269-9278, 2011a.
43. CHAINET, F.; LIENEMANN, C. P.; COURTIADÉ, M.; PONTIUS, J.; DONARD, O. F. X. Silicon speciation by hyphenated techniques for environmental, biological and industrial issues: A review. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 30-51, 2011b.
44. CHAINET, F.; MEUR, L. L.; LIENEMANN, C. P.; COURTIADÉ, M.; PONTIUS, J.; BRUNET-ERRARD, L.; DONARD, O. F. X. Degradation processes of polydimethylsiloxane under thermal cracking conditions of hydrocarbons in an experimental pilot plant followed by size exclusion chromatography coupled to inductively coupled plasma high resolution mass spectrometry. **Fuel Processing Technology**, v. 104, p. 300-309, 2012a.
45. CHAINET, F.; PONTIUS, J.; LIENEMANN, C. P.; COURTIADÉ, M.; DONARD, O. F. X. Combining Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance/Mass Spectrometry Analysis and Kendrick Plots for Silicon Speciation and Molecular Characterization in Petroleum Products at Trace Levels. **Analytical Chemistry**, p. 3998-4005, 2012b.
46. CHAVES, E. S.; LEPRI, F. G.; SILVA, J. S. A.; QUADROS, D. P. C.; SAINT-PIERRE, T. D.; CURTIUS, A. J. Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS. **Journal of Environmental Monitoring**, v. 10, p. 1211-1216, 2008.
47. CHIRINOS, J.; OROPEZA, D.; GONZÁLEZ, J. Determination of Vanadium/Nickel Proportionality in the Asphaltene Fraction of Crude Oil Using Thin-Layer Chromatography with Femtosecond Laser Ablation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. **Energy Fuels**, v. 27, p. 2431-2436, 2013.
48. CORNELIS, R. C.; CREWS, H. M.; CARUSO, J. A.; HEUMANN, K. G. Introduction. In: CORNELIS, R. C. et al. **Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology**. Chichester: John Wiley & Sons, 2003. Cap. 1, p. 2-5.
49. CORREIA, P. R. M.; NOMURA, C. S.; OLIVEIRA, P. V. Espectrometria de absorção atômica multielementar: desafios e perspectivas. **Revista Analytica**, v. 5, p. 52-59, 2003.

50. CRUZ, J. F. M. **Caracterização de gasolinas por espectroscopia FT-RAMAN**. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2003.
51. DAKOVA, I.; YORDANOVA, T.; KARADJOVA, I. Non-chromatographic mercury speciation and determination in wine by new core-shell ion-imprinted sorbents. **Journal of Hazardous Materials**, v. 231-232, p. 49-56, 2012.
52. DAMASCENO, B. P. G. I.; SILVA, J. A.; OLIVEIRA, E. E.; SILVEIRA, W. L. L.; ARAÚJO, I. B.; OLIVEIRA, A. G.; EGITO, S. S. T. Microemulsão: um promissor carreador para moléculas insolúveis. **Revista de Ciências Farmacêuticas Básica e Aplicada**, v. 32, p. 9-18, 2011.
53. DAMIN, I. C. F.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M.; WELZ, B.; LEPRI, F. G.; SANTOS, W. N. L.; FERREIRA, S. L. C. Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 20, p. 1332-1336, 2005.
54. DAMIN, I. C. F. **Investigação da amostragem direta para determinação de elementos traço em carne in natura e em petróleo usando espectrometria de absorção atômica com forno de grafite**. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre. 2009a.
55. DAMIN, I. C. F.; DESSAY, M. B.; CASTILHOS, T. S.; SILVA, M. M.; VALE, M. G. R.; WELZ, B.; KATSKOV, D. A. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 64, p. 530-536, 2009b.
56. DAROUICH, T. A.; BÉHAR, F.; LARGEAU, C.; BUDZINSKI, H. Separation and Characterisation of the C15- Aromatic Fraction of Safaniya Crude Oil. **Oil & Gas Science and Technology**, v. 60, p. 681-695, 2005.
57. DECHAINED, G. P.; GRAY, M. R. Chemistry and Association of Vanadium Compounds in Heavy Oil and Bitumen, and Implications for Their Selective Removal. **Energy Fuels**, v. 24, p. 2795-2808, 2010.
58. DEPOI, F. D.; BENTLIN, F. R. S.; FERRAO, M. F.; POZEBON, D. Multivariate optimization for cloud point extraction and determination of lanthanides. **Analytical Methods**, v. 4, p. 2809-2814, 2012.
59. DITTERT, I. M. **Desenvolvimento de métodos para a determinação simultânea de cromo e ferro e de cobalto e vanádio em óleo cru usando análise direta por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis. 2009.



60. DITBERT, I.; SILVA, J. S. A.; ARAUJO, R. G. O.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B.; BECKER-ROSS, H. Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 590-595, 2010.
61. DONATI, G. L.; AMAIS, R. S.; NÓBREGA, J. A. Tungsten coil electrothermal matrix decomposition and sample vaporization to determine P and Si in biodiesel by inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 280-287, 2013a.
62. DONATI, G. L.; AMAIS, R. S.; SCHIAVO, D.; NÓBREGA, J. A. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 28, p. 755-759, 2013b.
63. DREYFUS, S.; PÉCHEYRAN, C.; LIENEMANN, C. P.; MAGNIER, C.; PRINZHOFER, A.; DONARD, O. F. X. Determination of lead isotope ratios in crude oils with Q-ICP/MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 22, p. 351-360, 2007.
64. DUYCK, C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P.; SZATMARI, P. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 57, p. 1979-1990, 2002.
65. DUYCK, C.; MIEKELEY, N.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q.; CAMPOS, R. C.; GRINBERG, P.; BRANDÃO, G. P. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 939-951, 2007.
66. DUYCK, C. B.; SAINT-PIERRE, T. D.; MIEKELEY, N.; FONSECA, T. C. O.; SZATMARI, P. High performance liquid chromatography hyphenated inductively coupled plasma mass spectrometry for V and Ni quantification as tetrapyrroles. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 66, p. 362-367, 2011.
67. EBERTH, K.; MERRY, J. A comparative study of emulsions prepared by ultrasound and by a conventional method. Droplet size measurements by means of a Coulter Counter and microscopy. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 14, p. 349-353, 1983.
68. ELLIS, J.; RECHSTEINER, C.; MOIR, M.; WILBUR, S. Determination of volatile nickel and vanadium species in crude oil and crude oil fractions by gas chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 26, p. 1674-1678, 2011.

- 69.FLICK, E. W. (Ed.). **Hydrocarbon solvents**. 5<sup>a</sup>. ed. New Jersey: Noyes Data Corporation, 1998.
- 70.FLORES, E. M. M.; BARIN, J. S.; MESKO, M. F.; KNAPP, G. Sample preparation techniques based on combustion reactions in closed vessels — A brief overview and recent applications. **Spectrochimica Acta Part B** **62**, v. 62, p. 1051-1064, 2007.
- 71.FOLETO, E. L.; HOFFMANN, R.; HOFFMANN, R. S.; PORTUGAL JR, U. L.; JAHN, S. L. Aplicabilidade das cinzas da casca de arroz. **Química Nova**, v. 6, p. 1055-1060, 2005.
- 72.FOUQUET, T.; HUMBEL, S.; CHARLES, L. Tandem mass spectrometry of trimethylsilyl-terminated poly (dimethylsiloxane) ammonium adducts generated by electrospray ionization. **Journal of the American Society for Mass Spectrometry**, v. 22, p. 649-658, 2011.
- 73.GAO, Y. Y.; SHEN, B. X.; LIU, J. C. The structure identification of vanadium porphyrins in Venezuela crude oil. **Energy Sources**, v. 34, p. 2260-2267, 2012.
- 74.GHAEDI, M.; SHOKROLLAHI, A.; NIKNAM, K.; NIKNAM, E.; NAJIBI, A.; SOYLAK, M. Cloud point extraction and flame atomic absorption spectrometric determination of cadmium(II), lead(II), palladium(II) and silver(I) in environmental samples. **Journal of Hazardous Materials**, v. 168, p. 1022-1027, 2009.
- 75.GONZALVEZ, A.; CERVERA, M. L.; ARMENTA, S.; DE LA GUARDIA, M. A review of Non-chromatographic methods for especiation analysys. **Analytica chimica acta**, v. 636, p. 129-157, 2009.
- 76.GRUBER, L. D. A.; DAMASCENO, F. C.; CARAMÃO, E. B.; JACQUES, R. A.; GELLER, A. M.; CAMPOS, M. C. V. Ácidos naftênicos no petróleo. **Química Nova**, v. 35, p. 1423-1433, 2012.
- 77.HEILMANN, J.; HEUMANN, G. Development of a Species-Unspecific Isotope Dilution GC-ICP-MS Method for Possible Routine Quantification of Sulfur Species in Petroleum Products. **Analytical Chemistr**, v. 80, p. 1952-1961, 2008.
- 78.HUSEBY, B.; OCAMPO, R.; BAUDER, C.; CALLOT, H. J.; RIST, K.; BARTH, T. Porphyrins in upper jurassic source rock and correlations with other rocks descriptors. **Organic Geochemistry**, v. 24, p. 691-703, 1996.
- 79.ILDIKÓ, I. **Practical methods for the quality assurance of speciation analysis**. Szent István University, Department of Applied Chemistry. Budapest. 2003.

80. ISLAS-FLORES, C. A.; BUENROSTRO-GONZALEZ, E.; LIRA-GALEANA, C. Comparisons between Open Column Chromatography and HPLC SARA Fractionations in Petroleum. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 2080-2088, 2005.
81. KELLAND, M. A. **Production Chemicals for the Oil and Gas Industry**. Flórida: [s.n.], 2009.
82. KHUHAWAR, M. Y.; MIRZA, M. A.; JAHANGIR, T. M. Determination of Metal Ions in Crude Oils. In: ABDUL-RAOUF, M. E. S. **Crude Oil Emulsions – Composition Stability and Characterization**. Rijeka: Teodora Smiljanic, 2012. Cap. 7, p. 121-144.
83. KINGSTON, H. M.; HASWELL, S. J. **Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation and Applications**. Washington: [s.n.], 1997.
84. KORN, M. G. A.; SANTOS, D. S. S.; WELZ, B.; VALE, M. G. R.; TEIXEIRA, A. P.; LIMA, D. C.; FERREIRA, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. **Talanta**, v. 73, p. 1-11, 2007.
85. KRUG, F. J. (Ed.). **Métodos de preparo de amostras; fundamentos sobre preparo de amostras orgânicas e inorgânicas para análise elementar**. 1ª. ed. Piracicaba: [s.n.], 2010.
86. KRUPP, E. M.; JOHNSON, C.; RECHSTEINER, C.; MOIR, M.; LEONG, D.; FELDMANN, J. Investigation into the determination of trimethylarsine in natural gas and its partitioning into gas and condensate phases using (cryotrapping)/gas chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry and liquid/solid sorption techniques. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 62, p. 970-977, 2007.
87. LAJUNEN, L. H. J.; PERAMAKI, P. **Spectrochemical Analysis by Atomic Absorption and Emission**. 2ª. ed. University of Oulu, Finland: The Royal Society of Chemistry, 2004.
88. LEPRI, F.; WELZ, B.; BORGES, D. L. G.; SILVA, A. F.; VALE, M. G. R.; HEITMANN, U. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytica Chimica Acta**, v. 558, p. 195-200, 2006.
89. LI, W.; FU, F.; MA, L.; LIU, P.; LI, Z.; DAI, Y. A process-based model for estimating the well-to-tank cost of gasoline and diesel in China. **Applied Energy**, v. 102, p. 718-725, 2013.
90. LIENEMANN, C. P.; DREYFUS, S.; PECHEYRAN, C.; DONARD, O. F. X. Trace metal analysis in petroleum products: Sample introduction evaluation in ICP-

OES and comparison with an ICP-MS approach. **OIL & GAS SCIENCE AND TECHNOLOGY**, v. 62, p. 69-77, 2007.

- 91.LIN, C. Y. Influences of vanadium compound on burning characteristics of emulsified marine fuel oil. **Ocean Engineering**, v. 27, p. 589-601, 2000.
- 92.LINDEMBERG, J.; DUARTE, N.; CANSELIER, J. P. Extração no ponto nuvem de compostos orgânicos homólogos e isômeros. **Química Nova**, v. 28, p. 426-432, 2005.
- 93.LIU, T.; LI, S.; LIU, S.; LV, G. Optimization of supercritical fluid extraction/headspace solid-phase microextraction and gas chromatography–mass spectrometry method for determining organotin compounds in clam samples. **Journal of Food Process Engineering**, v. 34, p. 1125-1143, 2011.
- 94.LUZ, M. S.; OLIVEIRA, P. V. Chromium speciation in waters using silica nanoparticles organofunctionalized with APTES and graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Brazilian Journal of Analytical Chemistry**, v. 04, p. 194-200, 2011.
- 95.MAGI, E.; IANNI, C.; RIVARO, P.; FRACHE, R. Determination of porphyrins and metalloporphyrins using liquid chromatography-diode array detection and mass spectrometry. **Journal of Chromatography A**, v. 905, p. 141-149, 2001.
- 96.MARCHETTI, A. (Ed.). **Microwaves: Theoretical Aspects and Practical Applications in chemistry**. [S.l.]: Transworld Research Network, 2011.
- 97.MELLO, P. A. **Determinação de enxofre em petróleo pesado resíduo de vácuo e coque por ICP OES após combustão iniciada por microondas em sistema fechado**. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Santa Maria. Santa Maria. 2007.
- 98.MELLO, P. A.; PEREIRA, J. S. F.; MESKO, M. F.; BARIN, J. S.; FLORES, E. M. M. Sample preparation methods for subsequent determination of metals and non-metals in crude oil—A review. **Analytica Chimica Acta**, v. 746, p. 15-36, 2012.
- 99.MELLO, P. A.; PEREIRA, J. S. F.; MORAES, D. P.; DRESSLER, V. L.; FLORES, E. M. M.; KNAPP, G. Nickel, vanadium and sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry in crude oil distillation residues after microwave-induced combustion. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 24, p. 911-916, 2009.
- 100.MOKHTARI, B.; POURABDOLLAH, K. Extraction of vanadyl porphyrins in crude oil by inclusion dispersive liquid–liquid microextraction and nano-baskets of calixarene. **Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry**, v. 74, p. 183-189, 2012.

- 101.MORAES, D. P. et al. Evaluation of sample preparation methods for elastomer digestion for further halogens determination. **Analytical and bionalytical chemistry**, v. 397, p. 563-570, 2010.
- 102.MOUMENI, O.; HAMD AOUI, O. Intensification of sonochemical degradation of malachite green by bromide ions. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 19, p. 404-409, 2012.
- 103.NÓBREGA, J. A.; PIROLA, C.; FIALHO, L. L.; ROTA, G.; DE CAMPOS JORDÃO, C. E. K. M. A.; POLLO, F. Microwave-assisted digestion of organic samples: How simple can it become? **Talanta**, v. 98, p. 272-276, 2012.
- 104.NO GUEIRA, A. N. **Explorando a espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica para a determinação simultânea de As, Co e Se em produtos petrolíferos**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2006.
- 105.OLIVEIRA, L. C. C.; VIEIRA, M. A.; RIBEIRO, A. S.; LISBOA, M. Determination of silicon in vegetable oil and biodiesel by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry using sample dilution with xylene. **Energy Fuels**, v. 4, p. 7041-7044, 2012.
- 106.PAUL, B. K.; GANGULY, A.; KARMAKAR, S.; GUCHHAIT, N. Förster Resonance Energy Transfer (FRET) from Triton X-100 to 4-benzothiazol-2-yl-phenol: Varying FRET efficiency with CMC of the donor (Triton X-100). **Journal of Luminescence**, v. 143, p. 374-381, 2013.
- 107.PEREIRA, J. S. F.; MELLO, P. A.; MORAES, D. P.; DUARTA, F. A.; DRESSLER, V. L.; KNAPP, G.; FLORES, E. M. M. Chlorine and sulfur determination in extra-heavy crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry after microwave-induced combustion. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 554-558, 2009.
- 108.PEREIRA, J. S. F. et al. Determination of metals and metalloids in light and heavy crude oil by ICP-MS after digestion by microwave-induced combustion. **Microchemical Journal**, v. 96, p. 4-11, 2010.
- 109.PESSOA, H. M.; DAVIS, R. A. H.; CAMPOS, R. C.; CASTRO, E. V. R.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P. Determination of Ca, Mg, Sr and Ba in crude oil samples by atomic absorption spectrometry. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 27, p. 1568-1573, 2012a.
- 110.PESSOA, H. M.; LYRA, F. H.; CASTRO, E. V. R.; CAMPOS, R. C.; CARNEIRO, M. T. W. D.; BRANDÃO, G. P. Comparison of different pre-treatment procedures for the determination of chromium in crude oil samples by GF AAS. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, p. 1421-1428, 2012b.

111. POHL, P.; VORAPALAWUT, N.; BOUYSSIERE, B.; LOBINSKI, R. Trace-level determination and insight in speciation of silicon in petrochemical samples by flow-injection high resolution ICP MS and HPLC-high resolution ICP MS. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 1461-1466, 2010.
112. QIAN, K.; MENNITO, A. S.; EDWARDS, K. E.; FERRUGHELLI, D. T. Observation of vanadyl porphyrins and sulfur-containing vanadyl porphyrins in a petroleum asphaltene by atmospheric pressure photoionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Rapid Communication in Mass Spectrometry**, v. 22, p. 2153-2160, 2008.
113. QUADROS, D. P. C.; CHAVES, E. S.; LEPRI, F. G.; BORGES, D. L. G.; WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; CURTIUS, A. J. Evaluation of Brazilian and Venezuelan Crude Oil Samples by Means of the Simultaneous Determination of Ni and V as Their Total and Non-volatile Fractions Using High-Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 24, p. 5907-5911, 2010.
114. RADEMEYER, C. J.; VERMAAK, I. Atomization mechanisms of silicon in a graphite-furnace atomizer. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 347-351, 1992.
115. RAHMAN, G. M. M.; FAHRENHOLZ, T. M.; KINGSTON, H. M. S.; PAMUKU, M.; HWANG, J. D.; YOUNG, L. A. Speciation of Mercury in Crude Oil Using Speciated Isotope Dilution Mass Spectrometry. **spectroscopy**, v. 25, 2010.
116. RAINONE, R. **Avaliação de métodos analíticos para determinação de Na, K, Ca, Mg, P e S em biodiesel por ICP OES**. Dissertação de mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo. São Paulo. 2011.
117. RAMOS, A. C. S.; HARAGUCHI, L.; NOTRISPE, F. R.; LOH, W.; MOHAMED, R. S. Interfacial and colloidal behavior of asphaltenes obtained from Brazilian crude oils. **Journal of Petroleum Science and Engineering**, v. 32, p. 201-216, 2001.
118. REBOUÇAS, M. V.; DOMINGOS, D.; SANTOS, A. S. O.; SAMPAIO, L. Determination of trace metals in naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry: Comparison between direct injection and microemulsion pretreatment procedures. **Fuel Process Technol**, v. 91, p. 1702-1709, 2010.
119. RELIC, D.; ĐORDEVIC, D.; SAKAN, S.; ANDELKOVIC, I.; PANTELIC, A.; STANKOVIC, R.; POPOVIC, A. Conventional, microwave, and ultrasound sequential extractions for the fractionation of metals in sediments within the Petrochemical Industry, Serbia. **Environmental Monitoring Assessment**, v. 185, p. 7627-7645, 2013.

120. RESANO, M.; GARCIA-RUIZ, E. High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry: Is it as it sounds? A critical review. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 7, p. 323-330, 2011.
121. REYES, M. N. M.; CAMPOS, R. C. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb in diesel and gasoline samples stabilized as microemulsion using conventional and permanent modifiers. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 60, p. 615-624, 2005.
122. REYES, H. L.; GARCÍA-RUIZ, S.; TONIETTO, B. G.; GODOY, J. M.; ALONSO, J. I. G.; SANZ-MEDEL, A. Quantification of Selenium Species in Petroleum Refinery Wastewaters using Ion Chromatography Coupled to Post-Column Isotope Dilution Analysis ICP-MS. **Journal of Brazilian Chemical Society**, v. 20, p. 1878-1886, 2009.
123. REYNOLDS, J. G. **Petroleum Chemistry and Refining**. Washington, DC: Taylor & Francis Publishers, 1998.
124. ROBAINA, N. F.; BRUM, D. M.; CASSELLA, R. J. Application of the extraction induced by emulsion breaking for the determination of chromium and manganese in edible oils by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Talanta**, v. 99, p. 104-112, 2012.
125. RODGERS, R. P.; HENDRICKSON, C. L.; EMMETT, M. R.; MARSHALL, A. G.; GREANEY, M.; QIAN, K. Molecular characterization of petroporphyrins in crude oil by electrospray ionization Fourier transform ion cyclotron resonance mass spectrometry. **Canadian Journal of Chemistry**, v. 79, p. 546-551, 2001.
126. RUDZINSKI, W. E.; AMINABHAVI, T. M. A review on extraction and identification of crude oil and related products using supercritical fluid technology. **Energy Fuels**, v. 14, p. 464-475, 2000.
127. SALEH, M. A. D.; BERTO, D. A.; PADILHA, P. M. Ultrasound-assisted extraction of Na and K from swine feed and its application in a digestibility assay: A green analytical procedure. **Ultrasonics sonochemistry**, v. 20, p. 1353-1358, 2013.
128. SÁNCHEZ, R.; TODOLÍ, J. L.; LIENEMANN, C. P.; MERMET, J. M. Effect of solvent dilution on the ICP-AES based silicon sensitivity, the aerosol characteristics and the resulting organic solution properties in the analysis of petroleum products. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 178-185, 2010.
129. SANTELLI, R. E.; BEZERRA, M. A.; FREIRE, A. S.; OLIVEIRA, E. P.; CARVALHO, M. F. B. Non-volatile vanadium determination in petroleum condensate, diesel and gasoline prepared as detergent emulsions using GF AAS. **Fuel**, v. 87, p. 1617-1622, 2008.

- 130.SANTOS, D. S. S.; TEIXEIRA, A. P.; KORN, M. G. A.; TEIXEIRA, L. S. G. Determination of Mo and V in multiphase gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry. **Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy**, v. 61, p. 292-595, 2006.
- 131.SCANCAR, J.; ZULIANI, T.; ZIGON, D.; MILACIC, R. Ni speciation in tea infusions by monolithic chromatography—ICP-MS and Q-TOF-MS. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, p. 2041-2051, 2013.
- 132.SCHAEFFER, P.; OCAMPO, R.; CALLOT, H. J.; ALBRECHT, P. Extraction of bound porphyrins from sulphur-rich sediments and their use for reconstruction of palaeoenvironments. **Nature**, v. 364, p. 133-136, 1993.
- 133.SHOUKRY, A. F.; ISSA, Y. M.; FARGHALY, R. A.; GRA, M. Determination of silicon using electrothermal Zeeman atomic absorption spectrometry in presence of some transition metals as modifiers. **Fresenius Journal of Analytical Chemistry**, v. 360, p. 650-653, 1998.
- 134.SILVA, S. G. **Desenvolvimento de procedimentos limpos para extração de íons metálicos em ponto nuvem**. Universidade de São Paulo. São Paulo. 2005.
- 135.SILVA, M. M.; DAMIN, I. C. F.; VALE, M. G. R.; WELZ, B. Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil. **Talanta**, v. 71, p. 1877-1885, 2007.
- 136.SJÖBLOM, J. (Ed.). **Emulsion and emulsion stability**. 2. ed. Bergen: Taylor& Francis Group, 2006.
- 137.SLAVIN, W.; MANNING, D. C.; CARNICK, G. R. The stabilized temperature platform furnace. **Atomic Spectroscopy**, v. 2, p. 137-145, 1981.
- 138.SOIN, A. V.; MARYUTINA, T. A.; ARBUZOVA, T. V.; SPIVAKOV, B. Y. Sample Preparation in the Determination of Metals in Oil and Petroleum Products by ICP MS. **Journal of Analytical Chemistry**, v. 65, p. 571-576, 2010.
- 139.SOUZA, R. M.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of nickel and vanadium in fuel oils. **Analytical Sciences**, v. 20, p. 351-355, 2004.
- 140.SOUZA, R. M.; SARACENO, A. L.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of trace elements in crude oil by ICP-OES using ultrasound-assisted acid extraction. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 21, p. 1345-1349, 2006a.
- 141.SOUZA, R. M.; MELIANDE, A. L. S.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of Mo, Zn, Cd, Ti, Ni, V, Fe, Mn, Cr and Co in crude oil using



inductively coupled plasma optical emission spectrometry and sample introduction as detergentless microemulsions. **Microchemical Journal**, v. 82, p. 137-141, 2006b.

- 142.SOUZA, R. M. **Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos traço em amostras oleosas e pastosas por ICP-OES e ICP-MS**. Tese de doutorado, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2007a.
  
- 143.SOUZA, R. M.; SARACENO, A. L.; DUYCK, C.; SILVEIRA, C. L. P.; AUCÉLIO, R. Q. Determination of Fe, Ni and V in asphaltene by ICP OES after extraction into aqueous solutions using sonication or vortex agitation. **Microchemical Journal**, v. 87, p. 99-103, 2007b.
  
- 144.SOUZA, A. L.; OLIVEIRA, P. V. Simultaneous determination of chromium and manganese in alumina by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry using NbC and NaF as modifiers. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 25, p. 675-680, 2010.
  
- 145.SOUZA, A. L.; DA SILVA, F. F.; KELMER, G. A. R.; OLIVEIRA, P. V. A green method for the simultaneous determination of Cd and Pb in soil and sediment by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Analytical Methods**, v. 5, p. 2059-2063, 2013.
  
- 146.SPEIGHT, J. (Ed.). **Handbook of Petroleum Analysis**. NEW YORK: A JOHN WILEY & SONS, INC., PUBLICATION, 2002.
  
- 147.SPEIGHT, J. G.; ÖZÜM, B. **Petroleum Refining Process**. [S.I.]: Taylor & Francis, 2009.
  
- 148.SUN, B. S.; REN, T.; ZHAO, L. J.; ZHONG, R. G. Determination of Trace Lead in Environmental Water by Cloud Point Extraction-High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. **Spectroscopy and Spectral Analysis**, v. 32, p. 2847-2852, 2012.
  
- 149.SYCHRA, V.; LANG, I.; SEBOR, G. Analysis of petroleum and petroleum products by atomic absorption spectroscopy and related techniques. **Program Analytical Atomic Spectroscopy**, v. 4, p. 341-426, 1981.
  
- 150.TALIO, M. C.; LUCONI, M. O.; MASI, A. N.; FERNÁNDEZ, L. P. Determination of cadmium at ultra-trace levels by CPE–molecular fluorescence combined methodology. **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 272-277, 2009.
  
- 151.TAO, H.; MURAKAMI, T.; TOMINAGA, M.; MIYAZAKI, A. Mercury speciation in natural gas condensate by gas chromatographyinductively. **Journal of Analytical Atomic Spectrometry**, v. 13, p. 1085-1093, 1998.

152. TEMPLETON, D. M.; ARIESE, F.; CORNELIS, R.; LARS-GÖRAN, D.; MUNTAU, H.; LEEUWEN, H. P. V.; ŁOBIŃSKI, R. Guidelines for terms related to chemical speciation and fractionation of elements definitions, structural aspects, and methodological approaches (IUPAC Recommendations 2000). **Pure and Applied Chemistry**, v. 72, p. 1453-1470, 2000.
153. TODOLÍ, J. L.; MERMET, J. M. **Liquid Sample Introduction in ICP Spectrometry. A Practical Guide**. Amsterdam: Elsevier, 2008.
154. TSAY, T. S.; HUANG, Y. L.; TSENG, L. C. Simultaneous Determination of Aluminum, Cadmium and Lead in Whole Blood by Simultaneous Atomic Absorption Spectrometry with Oxygen Charring. **Journal of the Chinese Chemical Society**, v. 56, p. 135-141, 2009.
155. VALE, M. G. R. et al. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. **Microchemical Journal**, v. 77, p. 131-140, 2004.
156. VALE, M. G. R.; SLVA, M. M.; DAMIM, I. C. F.; SANCHES FILHO, P. J.; WELZ, B. Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes. **Talanta**, v. 74, p. 1385-1391, 2008.
157. VARAPRATH, S.; STUTTS, D. H.; KOZERSKI, G. E. A primer on the analytical aspects of silicones at trace levels-challenges and artifacts – A review. **Silicon Chemistry**, v. 3, p. 79-102, 2006.
158. VIEIRA, M. A.; GRINBERG, P.; BOBEDA, C. R. R.; REYES, M. N. M.; CAMPOS, R. C. Non-chromatographic atomic spectrometric methods in speciation analysis: A review. **Spectrochimica Acta Part B**, v. 64, p. 459-476, 2009.
159. VIRKAR, S. R.; PATTEN, J. A. Combined Effects of Stress and Temperature During Ductile Mode Microlaser Assisted Machining Process. **Journal of Manufacturing Science and Engineering**, v. 135, 2013.
160. WELZ, B.; SPERLING, M. **Atomic Absorption Spectrometry**. 2<sup>a</sup>. ed. Weinheim: WILEY-VCH, 1999.
161. WELZ, B.; BECKER-ROSS, H.; FLOREK, S.; HEITMANN, U.; VALE, M. G. R. High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry - What can we expect? **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 14, p. 220-229, 2003.

162. WESDEMIOTIS, C.; SOLAK, N.; POLCE, M. J.; DABNEY, D. E.; CHAICHAROEN, K.; KATZENMEYER, B. C. Fragmentation pathways of polymer ion. **Issue Mass Spectrometry Reviews**, v. 30, p. 523-559, 2011.
163. WILHELM, S. M.; BLOOM, N. Mercury in petroleum. **Fuel Processing Technology**, v. 63, p. 1-27, 2000.
164. WONDIMU, T. Comparison of closed-pressurized and open-refluxed vessel digestion systems for trace elements in the residual fuel oil reference material (SRM 1634c). **Bulletin of the Chemical Society of Ethiopia**, v. 14, p. 99-113, 2000.
165. XU, H.; QUE, G.; YU, D. Characterization of Petroporphyrins Using Ultraviolet-Visible Spectroscopy and Laser Desorption Ionization Time-of-Flight Mass Spectrometry. **Energy & Fuels**, v. 19, p. 517-524, 2005.
166. YIN, Y. G.; LIU, J. F.; JIANG, G. B. Recent advances in speciation analysis of mercury, arsenic and selenium. **Chinese Science Bulletin**, v. 58, p. 150-161, 2013.
167. YUN, Z.; HE, B.; WANG, Z.; WANG, T.; JIANG, G. Evaluation of different extraction procedures for determination of organic Mercury species in petroleum by high performance liquid chromatography coupled with cold vapor atomic fluorescence spectrometry. **Talanta**, v. 106, p. 60-65, 2013.
168. ZHAO, X. W.; SONG, N. Z.; ZHOU, W. H.; JIA, Q. Preconcentration procedures for the determination of chromium using atomic spectrometric techniques: A review. **Central European Journal of Chemistry**, v. 10, p. 927-937, 2012.

## SÚMULA CURRICULAR

### DADOS PESSOAIS

---

Maciel Santos Luz  
São Paulo, 31 de julho de 1983

### EDUCAÇÃO

---

- 1 USP - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2005 - 2009  
Graduação (Licenciatura em Química)
- 2 FATEC - Faculdade de Tecnologia, São Paulo, 2004 - 2005 (incompleto)  
Graduação Tecnológica (Produção com ênfase em Plásticos)
- 3 Escola Estadual Professor Leopoldo Santana, São Paulo, 2000 - 2002  
Ensino Médio
- 4 Escola Municipal de Educação Fundamental Euclides da Cunha, São Paulo, 1991 -  
1999  
Ensino Fundamental

### FORMAÇÃO COMPLEMENTAR

---

- 1 VII Workshop sobre Preparo de Amostras (carga horária: 33 h) - Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2010
- 2 Mini curso de ICP OES e ICP-MS (carga horária: 13 h) - Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2010
- 3 Química Analítica de processos (carga horária: 6 h) - 2º Encontro Brasileiro sobre  
Especiação Química, São Paulo, SP, 2010
- 4 Minicurso de Metrologia (carga horária: 3 h) - 2º Encontro Brasileiro sobre Especiação  
Química, São Pedro, SP, 2010
- 5 Microondas para o preparo de amostras (carga horária: 8 h) - Instituto de Química da  
Universidade de São Paulo, São Paulo, SP, 2009
- 6 Especiación de elementos traza: estado actual y tendencias futuras (carga horária: 8 h)  
- 15º Encontro Nacional de Química Analítica e 3º Congresso Iberoamericano de  
Química Analítica, Salvador, BA, 2009
- 7 Ensaio de intemperismo e solidez a luz (carga horária: 8 h) - Clariant, São Paulo, SP,  
2008
- 8 Treinamento em Pigmentos Orgânicos - Clariant, São Paulo, SP, 2007 – 2009
- 9 Química Verde (8 h) - Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo,  
SP, 2005
- 10 Cursinho Pré-vestibular - Cursinho da Poli, São Paulo, SP, 03/2002 - 12/2003

- 11 Informática – Windows e Pacote Office com ênfase em Contabilidade, Secretariado e Administração - Poligon, São Paulo, SP, 05/2000 - 05/2001
- 12 Montagem e Manutenção de Microcomputadores – Interativa, São Paulo, SP, 09/2000 - 02/2001
- 13 Web Design - SENAI, São Paulo, SP, 10/2000 - 04/2001

## **OCUPAÇÃO**

---

- 1 IPT - Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo  
Pesquisador  
08/2013 – atual
- 2 Faculdade Oswaldo Cruz  
Professor (disciplina: Análise Instrumental; curso: Farmácia Bioquímica)  
03/2012 – atual
- 3 Bolsista de Doutorado, CAPES, vigência de 10/2009 à 09/2013
- 4 Escola Técnica Sequencial  
Professor (disciplina: Química Orgânica II; curso: Técnico em Farmácia)  
09/2009 - 06/2010
- 5 Clariant - Divisão de Pigmentos e Aditivos  
Estagiário em Química  
02/2007 - 07/2009
- 6 Autarquia Hospitalar Regional do Jabaquara - PMSP  
Auxiliar Técnico Administrativo (concurso)  
07/2004 - 02/2007
- 7 Aulas Particulares  
01/2003 - 12/2005
- 8 CESP - Companhia Energética de São Paulo  
Auxiliar Administrativo  
02/2000 - 02/2001

## **PUBLICAÇÕES – Artigos Publicados**

---

- 1 Luz, M. S., Oliveira, P. V. Niobium Carbide as permanent modifier for silicon determination in petrochemical products by emulsion-based GF AAS, Fuel 116 (2014) 255-260
- 2 Luz, M. S., Nascimento, A. N., Oliveira, P. V. Fast emulsion-based method for simultaneous determination of Co, Cu, Pb and Se in crude oil, gasoline and diesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry, Talanta 115 (2013) 409-413
- 3 Luz, M. S., Oliveira, P. V. Simultaneous determination of Cr, Fe, Ni and V in crude oil by emulsion sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry Analytical Methods 3 (2011) 1280-1283

- 4 Luz, M. S., Oliveira, P. V. Chromium speciation in Waters using silica nanoparticles organofunctionalized with APTES and graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Brazilian Journal of Analytical Chemistry* 4 (2011) 194-200

### **PUBLICAÇÕES – Artigos submetidos**

---

- 1 Luz, M. S., Souza, A. L., Oliveira, P. V. In vitro methodological approach for Cr(VI) speciation in synthesized saliva after releasing from orthodontic brackets
- 2 Souza, A. L., Luz, M. S., Oliveira, P. V. Direct determination of Cr, Mn, Si, Li and Mg in high purity alumina with solid sampling electrothermal atomic absorption spectrometry using NbC as platform modifier
- 3 Souza, K. S., Luz, M. S., Oliveira, P. V., Rogero, S. O., Nascente, P. A. P., Agostinho, S. M. L. Electrochemical behavior of a CoCrW alloy in artificial saliva

### **PUBLICAÇÕES – Artigos em fase de redação**

---

- 1 Luz, M. S., Oliveira, P. V., Cloud point extraction for Fe-, Ni- and V-porphyrins determination in crude oil by SIMAAS
- 2 Nagaoka, K. H., Luz, M. S., Bechara, E. J., Oliveira, P. V. Avaliação das concentrações de Al, As, Ba, Ca, Cd, Cu, K, Mg, Pb, Se e Zn em velas de aniversário do tipo “estrela” por GF AAS e ICP OES
- 3 Olympio, K. P. K., Cardoso, C. A. B., Rodrigues, M. H. C., Ramires, I., Luz, M. S., Albuquerque, L. G. R., Barbosa, F., Cardoso, M. R. A., Oliveira, P. V. Günther, W. M. R., Buzalaf, M. A. R. Lead concentrations correlation between fingernails and whole blood

### **PUBLICAÇÕES – Resumos publicados em anais de congressos**

---

- 1 Cloud point extraction for Ni-porphyrin and V-porphyrin fractionation in crude oil by GF AAS (Euroanalysis XVII, Varsóvia, Polônia, 2013) - Apresentação de Poster
- 2 Extração por ponto nuvem e ultracentrifugação para quantificação de petroporfirinas de Fe, Ni e V em óleo cru por GF AAS (17º Encontro Nacional de Química Analítica, Belo Horizonte, MG, 2013) - Apresentação de Poster
- 3 Use of surface dental enamel as biomarker for lead exposure: Extrinsic intake of lead and methodological questions (2º Encontro Ibero-Americano de Toxicologia e Saúde Ambiental e Saúde Ambiental, 2013) - Apresentação de Poster
- 4 Desenvolvimento de Método para Fracionamento de Ferro em óleo cru (3º Encontro Brasileiro sobre Especiação Química, Bento Gonçalves, RS, 2012) - Apresentação Oral
- 5 A screening method for Ni fractionation analysis in crude oil using cloud point and GF AAS (12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Foz do Iguaçu, PR, 2012) - Apresentação de Poster
- 6 Direct determination of Cr, Li, Mg, Mn and Si in alumina by solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (SS-GF AAS) and NbC as permanent graphite

- modifier (12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Foz do Iguaçu, PR, 2012) - Apresentação de Poster
- 7 Digestão ácida assistida por radiação micro-ondas seguida de neutralização com  $\text{NH}_3$  para a determinação de Si em folhas de cana-de-açúcar (35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2012) - Apresentação de Poster
  - 8 Lead in nails as environmental indicator (European Conference on Analytical Chemistry 16, Belgrado, Sérvia, 2011) - Apresentação de Poster
  - 9 Avaliação de parâmetros para digestão de óleo cru em forno de alta pressão (HPA) com ácido diluído para a determinação simultânea de Co, Cu, Pb e Si por SIMAAS (34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, SC, 2011) - Apresentação de Poster
  - 10 Determinação de chumbo em unhas por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (16º Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão, SP, 2011) - Apresentação de Poster
  - 11 Determinação de As, Cd, Pb e Se em velas de aniversário tipo “estrela” por espectrometria de absorção atômica com atomização em forno de grafite (16º Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão, SP, 2011) - Apresentação de Poster
  - 12 Tubo de grafite modificado com carbeto de nióbio aplicado a determinação de silício em produtos petroquímicos por GF AAS (16º Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão, SP, 2011) - Apresentação Oral
  - 13 Fast emulsion-based method for simultaneous determination of Co, Cu, Pb and Se petrochemical products by graphite furnace atomic absorption spectrometry (Spectroscopicum Internationale XXXVII, Buzios, RJ, 2011) - Apresentação de Poster
  - 14 Microanálise de tecidos biológicos visando à determinação de Fe por espectrometria de absorção atômica (33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2010) - Apresentação de Poster
  - 15 Determinação Simultânea de Cr, Fe, Ni e V em óleo cru utilizando microemulsão por SIMAAS (33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2010) - Apresentação de Poster
  - 16 Fracionamento e determinação de Cu-orgânico em óleo cru usando ponto nuvem e GF AAS (2º Encontro Brasileiro sobre Espectiação Química, São Pedro, SP, 2010) - Apresentação de Poster
  - 17 Espectiação de Cr(III)/Cr(VI) em águas superficiais usando nanopartículas de sílica modificada com APTES por GF AAS (2º Encontro Brasileiro sobre Espectiação Química, São Pedro, SP, 2010) - Apresentação Oral
  - 18 Simultaneous determination of Ni and V in crude oil by direct emulsion sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry (Eleventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Mar del Plata, Argentina, 2010) - Apresentação de Poster
  - 19 Evaluation of sample preparation procedures for crude oil and biodiesel analysis by ICP OES (Eleventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Mar del Plata, Argentina, 2010) - Apresentação de Poster

- 20 Proposição de um método para a especiação Cr(III)/Cr(VI) em saliva sintética utilizando nanosílica funcionalizada com APTS por GF AAS (15° Encontro Nacional de Química Analítica e 3° Congresso Iberoamericano de Química Analítica, Salvador, BA, 2009) - Apresentação de Poster

## **PARTICIPAÇÕES EM EVENTOS CIENTÍFICOS**

---

- 1 Euroanalysis XVII, Varsóvia, Polônia, 2013
- 2 3° Encontro Brasileiro sobre Especiação Química, Bento Gonçalves, RS, 2012
- 3 12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Foz do Iguaçu, PR, 2012
- 4 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2012
- 5 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, SC, 2011
- 6 16° Encontro Nacional de Química Analítica, Campos do Jordão, SP, 2011
- 7 WINCTAA, Campos do Jordão, SP, 2011
- 8 II Encontro da Pós Graduação do Instituto de Química, São Paulo, SP, 2010
- 9 33ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2010
- 10 2° Encontro Brasileiro sobre Especiação Química, São Pedro, SP, 2010
- 11 Eleventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Mar del Plata, Argentina, 2010
- 12 VIII Workshop sobre Preparo de Amostras, São Paulo, SP, 2010
- 13 15° Encontro Nacional de Química Analítica e 3° Congresso Iberoamericano de Química Analítica, Salvador, BA, 2009
- 14 Congresso Latin America, São Paulo, SP, 2009

## **COLABORAÇÃO EM ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS CIENTÍFICO**

---

- 1 II Encontro de Inverno Minicurso de Metrologia - Supervisão das atividades experimentais (São Paulo, SP, 2009)
- 2 VIII Workshop sobre Preparo de Amostras - Auxílio nas atividades práticas (33 horas) (São Paulo, SP, 2010)
- 3 16° Encontro Nacional de Química Analítica - Apoio pré-evento e na Secretaria durante o congresso (Campos do Jordão, SP, 2011)
- 4 12th Rio Symposium on Atomic Spectrometry (Foz do Iguaçu, PR, 2012)



## **ATIVIDADES ACADÊMICAS - Programa de Aperfeiçoamento de Ensino**

---

- 1 Estágio na disciplina: Química Analítica Instrumental, 1º semestre de 2012
- 2 Estágio na disciplina: Química Analítica Instrumental, 2º semestre de 2010
- 3 Estágio na disciplina: Química Geral, 1º semestre de 2010

## **DISCIPLINAS DA PÓS-GRADUAÇÃO**

---

- 1 Amostragem e Preparação de Amostra (carga horária: 90 h)
- 2 A Arte de Escrever Manuscritos Científicos (carga horária: 45 h)
- 3 Introdução à Análise Térmica (carga horária: 90 h)
- 4 Técnicas Analíticas de Separação. Parte II. Eletroforese Capilar (carga horária: 90 h)
- 5 Análise por Injeção em Fluxo: Princípios e Aplicações (carga horária: 120 h)
- 6 Prática de Ensino de Química e Bioquímica (carga horária: 45 h)
- 7 Espectroanalítica Molecular (carga horária: 90 h)
- 8 Noções Básicas de Segurança em Laboratórios de Pesquisa em Química e Bioquímica (carga horária: 15 h)
- 9 Técnicas Espectroscópicas Aplicadas às Determinações de Baixas Concentrações de Elementos (carga horária: 120 h)
- 10 Tópicos Avançados de Química I (carga horária: 30 h)
- 11 Tópicos Avançados de Química II (carga horária: 30 h)
- 12 Tópicos Avançados de Química III (carga horária: 30 h)
- 13 Tópicos Avançados de Química IV (carga horária: 30 h)