

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

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

Ingrid Maria Dittert

Florianópolis

2009

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

Ingrid Maria Dittert

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. Curtius

Co-Orientadora: Profa. Dra. Vera L. A. Frescura Bascuñan

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Química Analítica

Florianópolis

2009

Ingrid Maria Dittert

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

Esta dissertação foi julgada e aprovada para obtenção do título **de Mestre em Química** no **Programa de Pós-Graduação em Química** da Universidade Federal de Santa Catarina

Florianópolis, 10 de fevereiro de 2009

Prof. Dr. Ademir Neves
Coordenador do Programa de Pós-Graduação

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Adilson José Curtius
Orientador

Profa. Dra. Vera L. A. F. Bascuñan
Co-orientadora

Prof. Dr. Luiz Augusto dos Santos Madureira
DQ-UFSC

Dr. Alessandra F. Silva
DQ-UFSC

Profa. Dra. Maria Bertilia Oss Giacomelli
CEFET-SC

AGRADECIMENTOS

Aos professores Adilson José Curtius e Vera Lúcia A. Frescura Bascuñan pela orientação, apoio e oportunidade para o desenvolvimento deste trabalho e também pela amizade e exemplo de competência, seriedade e ética;

Aos grandes amigos do laboratório de espectrometria atômica Eduardo, Fabíola, Daiane Paula, Tatiana, Jairo, Luciano, Fábio, pelo apoio e incentivo e em especial a Daiane e Tatiane Maranhão pela valiosa amizade. Ao Daniel pelos valiosos ensinamentos e ao Rennan e Jesse pelas contribuições no desenvolvimento deste trabalho;

À minha família, sinônimos de exemplo e compreensão, que sempre me aconselharam e apoiaram minhas decisões;

Ao Marcelo, pelo incentivo, compreensão, carinho e amor;

Ao CNPq pelo suporte financeiro durante o desenvolvimento deste trabalho;

E agradeço muito a Deus que sempre esteve ao meu lado me dando força e guiando meus passos.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABELAS	ix
LISTA DE ABREVIATURAS	x
RESUMO	xi
ABSTRACT	xii
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. O petróleo	1
1.2. Ocorrência de metais em petróleo	3
1.3. A análise de amostras de petróleo	6
1.4. Análise direta da amostra	8
1.5. Espectrometria de absorção atômica	9
1.6. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)	10
1.6.1. Instrumentação	10
1.6.2. Determinação simultânea	13
1.6.3. Asas da linha	14
2. OBJETIVO GERAL	15
2.1. Objetivos específicos	15
3. MATERIAIS E MÉTODOS	17
3.1. Instrumentação	17
3.2. Materiais e reagentes	18
3.3. Amostras	19
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
4.1. Determinação simultânea de Cr e Fe	20
4.1.1. Correção de eventos espectrais contínuos	21
4.1.2. Curvas de pirólise e atomização	23
4.1.3. Parâmetros de mérito	26
4.1.4. Resultados analíticos	28

4.2. Determinação simultânea de Co e V	30
4.2.1. Curvas pirólise e atomização	30
4.2.2. Correção de eventos espectrais contínuos	33
4.2.3. Medidas nas asas da linha do Co	35
4.2.4. Parâmetros de mérito	37
4.2.5. Resultados analíticos	39
5. CONCLUSÕES	42
6. REFERÊNCIAS.....	43
7. ANEXOS	51

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Complexos porfirínicos e não-porfirínicos de vanádio	4
Figura 2. Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).....	11
Figura 3. Absorvância integrada versus comprimento de onda na linha principal do cromo (357,869 nm) para a amostra de óleo cru, OB12.	20
Figura 4. Sinal transiente para Cr no pixel central (357,869 nm) e Fe em 358,119 nm, para a amostra Crudo Mediano-2 com e sem correção para eventos contínuos	21
Figura 5. Sinal transiente para Cr no pixel central (357,869 nm) e sinal transiente para Fe no pixel central (358,119 nm) para a amostra Crudo Mediano-2, com e sem correção para eventos contínuos	22
Figura 6. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Cr e Fe obtidas para a amostra de óleo cru, Crudo Mediano-2, e solução aquosa sem o uso de modificador químico.....	24
Figura 7. Sinal transiente para Cr no pixel central (357,869 nm) e para Fe no pixel central (358,119 nm) para a amostra Crudo Mediano-2 e para a solução aquosa.....	25
Figura 8. Espectro tridimensional obtido para a amostra de óleo cru, Crudo mediano-2, no ambiente espectral da linha do Cr, em 357,869 nm	26
Figura 9. Absorvância integrada versus comprimento de onda na linha principal do Co (240,725 nm) para a amostra de óleo cru, NIST 1634c	30
Figura 10. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para Co e V obtidas para a amostra de óleo cru, Crudo Mediano-2, NIST 1634c e solução aquosa com e sem o uso do modificador.....	32

-
- Figura 11.** Sinal transiente para Co no pixel central (240,725 nm) para a amostra NIST 1634c, com e sem correção para eventos contínuos 34
- Figura 12.** Sinal transiente para V no pixel central (240,674 nm) para a amostra NIST 1634c, com e sem correção para eventos contínuos 34
- Figura 13.** Sinal transiente para Co no pixel central (240,725 nm) e para V no pixel 223 (240,674 nm) para a amostra NIST 1634c e para a solução padrão aquosa..... 35
- Figura 14.** Sobreposição de pixels do Co para a solução padrão aquosa, contendo 1000 pg de Co..... 36
- Figura 15.** Espectro tridimensional obtido para a amostra de óleo cru, NIST 1634c, no ambiente espectral da linha do Co, em 240,725 nm 37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Composição elementar típica dos óleos crus.....	2
Tabela 2. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação simultânea de Cr e Fe em amostras de óleo cru usando análise direta por HR-CS GF AAS.....	18
Tabela 3. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação simultânea de Co e V em amostras de óleo cru usando análise direta por HR-CS GF AAS.....	18
Tabela 4. Parâmetros de mérito para a determinação simultânea de Cr (357,869 nm) e Fe (358,119 nm) por HR-CS GF AAS	28
Tabela 5. Resultados obtidos para a determinação simultânea de Cr e Fe materiais de referência certificados de óleo cru com análise direta da amostra por HR-CS GF AAS, usando calibração contra padrões aquosos	29
Tabela 6. Resultados obtidos para a determinação simultânea de Cr e Fe em amostras de óleo cru do Brasil e da Venezuela com análise direta da amostra por HR-CS GF AAS, usando calibração contra padrões aquosos.....	29
Tabela 7. Parâmetros de mérito para a determinação simultânea de Co (240,725 nm) e V (240,674 nm) por HR-CS GF AAS com introdução direta da amostra e calibração com padrões aquosos.....	39
Tabela 8. Resultados obtidos para a determinação simultânea de Co e V nos materiais de referência certificados de óleo cru com análise direta da amostra por HR-CS GF AAS, usando calibração contra padrões aquosos.....	40
Tabela 9. Resultados obtidos para a determinação simultânea de Co e V em amostras de óleo cru com análise direta da amostra por HR-CS GF AAS, usando calibração contra padrões aquosos.....	41

LISTA DE ABREVIATURAS

- AAS:** Espectrometria de absorção atômica (atomic absorption spectrometry)
- API:** Instituto de Petróleo Americano (American Petroleum Institute)
- CCD:** Dispositivo de carga acoplada (charge coupled device)
- DEMON:** Monocromador duplo echelle (double-echelle monochromator)
- F AAS:** Espectrometria de absorção atômica em chama (flame atomic absorption spectrometry)
- GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (graphite furnace atomic absorption spectrometry)
- HR-CS AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry)
- ICP-MS:** Espectrometria de massa 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)
- LOD:** Limite de detecção (limit of detection)
- LS:** Fonte de linha (line source)
- LS AAS:** Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (line source atomic absorption spectrometry)
- PVSA:** Absorvância selecionada do volume do pico (peak volume selected absorbance)
- R:** Coeficiente de correlação linear
- RSD:** Desvio padrão relativo (Relative standard deviation)
- S/N:** Razão sinal/ruído (signal-to-noise ratio)
- SS:** Amostragem direta de sólidos (solid sampling)
- THGA:** Tubo de grafite aquecido transversalmente (transversely heated graphite atomizer)

RESUMO

Foram desenvolvidos métodos para a determinação simultânea de Cr e Fe e de Co e V em amostras de óleo cru por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (HR CS GF AAS) com introdução direta da amostra e calibração externa com padrões aquosos. As medidas simultâneas, possíveis graças à alta resolução e uma fonte contínua de radiação, foram realizadas na linha principal do Cr em 357,868 nm, e na linha secundária de Fe em 358,120 nm; na linha principal do Co em 240,725 nm e na linha secundária do V em 240,674 nm, usando temperaturas de pirólise e atomização de compromisso. Para a verificação da exatidão dois materiais certificados de referência de óleo cru residual foram analisados e os resultados obtidos estão em concordância com os valores certificados ou informados, com um nível de confiança de 95%. A determinação de Co e V foi realizada sem e com o uso de uma solução de Pd e Triton X-100 como modificador químico. Massas características de 3,6 pg e 0,5 ng foram obtidas para Cr e Fe, respectivamente. Os limites de detecção (3σ , $n = 10$) determinados foram de $1\ \mu\text{g kg}^{-1}$ para Cr e $0,6\ \text{mg kg}^{-1}$ para Fe, e a precisão, expressa como desvio padrão relativo (RSD), foi de 4 a 20%, na qual é aceitável para procedimentos envolvendo análise direta. Os limites de detecção (3σ , $n = 10$) determinados foram de 7 e $8\ \mu\text{g kg}^{-1}$ para Co e para V e de $1,0$ e $1,2\ \text{mg kg}^{-1}$, sem e com modificador, respectivamente. A precisão variou de 2 a 20% ($n=5$). As massas características encontradas foram 7 e $7,2\ \text{pg}$ para Co, e de $1,4\ \text{ng}$ e $2,1\ \text{ng}$ para V, sem e com o uso de modificador, respectivamente. Cinco amostras de óleo cru coletadas no Brasil e na Venezuela foram analisadas. A determinação de Co foi realizada utilizando tanto o pixel central ± 1 ($\text{CP} \pm 1$) como as asas da linha ($N \pm 3$), dependendo da concentração de Co nas amostras. Para algumas amostras foi possível determinar a fração volátil de Co e V, que variou de 16 a 19% m/m para Co e 10 a 44% m/m para V. Felizmente, como esperado, as linhas secundárias do Fe e do V são menos sensíveis que as linhas principais do Cr e Co, respectivamente, tornando possível a determinação simultânea em óleo cru sem diluição da amostra.

ABSTRACT

Methods were developed for Cr and Fe and for Co and V simultaneous determination in crude oil samples by high resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS) using direct sample analysis and external calibration with aqueous standard solutions. The simultaneous measurements, which are possible due to the high resolution and the continuum source, were carried out at the main Cr line, 357.868 nm, and at a secondary Fe line, 358.120 nm; and the main Co line, 240.725 nm, and at a secondary V line, 240.674 nm using the optimized pyrolysis and atomization temperatures. For checking the accuracy, two certified reference crude oil samples were analyzed and the results were in agreement with the certified or informed values, at a 95% confidence level. The determination of Co and V were carried out without and with the use of Pd with Triton X-100 as a chemical modifier. Characteristic masses of 3.6 pg and 0.5 ng were obtained for Cr and Fe, respectively. The detection limits (3σ , $n = 10$) were determined as $1\ \mu\text{g kg}^{-1}$ for Cr and $0.6\ \text{mg kg}^{-1}$ for Fe, and the precision, expressed as RSD, ranged from 4 to 20%, which is acceptable for a procedure involving direct analysis. The detection limits (3σ , $n = 10$) were determined as 7 and $8\ \mu\text{g kg}^{-1}$ for Co and for V as 1.0 and $1.2\ \text{mg kg}^{-1}$ without and with modifier, respectively. The precision ranged from 2 to 20% ($n=5$). Characteristic masses of 7 and 7.2 pg for Co and 1.4 ng and 2.1 ng for V, without and with modifier, respectively were obtained. Five crude oils samples collected in Brazil and in Venezuela were analyzed. The determination of Co was carried out using the center pixel ± 1 ($\text{CP}\pm 1$) and also using the line wings ($N \pm 3$), depending on the Co concentration in the samples. For some samples it was possible to determine the volatile fraction of Co and V, ranging from 16 to 19% of the total content for Co and 10 to 44% of the total content for V. Fortunately, as expected, the determination of Fe and V at the used secondary line is less sensitive than that of Cr and Co at its main line, making possible the simultaneous determination in crude oil sample without sample dilution.

1. INTRODUÇÃO

1.1. O petróleo

O petróleo é um recurso natural abundante que constitui atualmente a forma mais importante de energia, especialmente como fonte líquida de combustível. O petróleo fornece não apenas a matéria-prima para plásticos e outros produtos, mas também combustível para geração de energia, indústria, aquecimento e transporte. A palavra petróleo, derivada do latim *petroleum*, *petrus* e *oleum*, significa literalmente “óleo da pedra” e refere-se a uma mistura de hidrocarbonetos que ocorre na forma de gases, líquidos e semi-sólidos.¹

O petróleo é um líquido oleoso, normalmente com densidade menor que a da água, sua cor varia desde incolor até preto, passando por verde e marrom. É encontrado nas rochas de bacias sedimentares, e originado da decomposição de matéria orgânica depositada no fundo dos mares, que sofreu transformações químicas pela ação de temperatura, pressão, pouca oxigenação e bactérias.^{2,3}

O petróleo líquido é também chamado de óleo cru para distingui-lo do óleo refinado, produto comercial importante.¹ O óleo cru é uma complexa mistura de compostos orgânicos e inorgânicos em que predominam hidrocarbonetos (alifáticos e aromáticos), resinas e asfaltenos. As resinas e asfaltenos são moléculas que contêm nitrogênio, oxigênio e enxofre de alta massa molar (> 500), enquanto que os hidrocarbonetos são usualmente de baixa massa molar. Tradicionalmente, os hidrocarbonetos alifáticos são conhecidos na indústria do petróleo como parafinas (alcanos de cadeias abertas) e naftênicos (cicloalcanos), enquanto que os aromáticos agrupam os hidrocarbonetos com um ou mais núcleos benzênicos (benzeno, naftaleno, fenantreno, etc).⁴

A Tabela 1 apresenta a escala da composição elementar típica dos óleos crus.

Tabela 1. Composição elementar típica dos óleos crus. ⁴

Elemento	Abundância (m%)
Carbono	82,2 - 87,1
Hidrogênio	11,8 - 14,7
Enxofre	0,1 - 5,5
Oxigênio	0,1 - 4,5
Nitrogênio	0,1 - 1,5
Outros	≤ 0,1

O óleo cru proveniente dos navios ou poços de petróleo é transportado para as refinarias por dutos. O processo básico na refinaria é a destilação, que separa o óleo cru em frações de diferentes volatilidades. Após a destilação, outros métodos físico-químicos são empregados para separar as misturas, incluindo absorção, adsorção, extração com solventes, e cristalização. Após a separação física em constituintes como nafta leve e pesada, querosene, e óleo gás leve e pesado, as frações de petróleo selecionadas podem estar sujeitas a processos de conversão, como o craqueamento. Em termos gerais, o craqueamento se refere à quebra das grandes moléculas dos óleos gases pesados em pequenas moléculas que formam frações de nafta. ⁵

O processamento do petróleo requer alguns conhecimentos de suas propriedades. A densidade de um óleo é uma das mais frequentemente propriedades especificadas, a qual é expressa em graus de densidade API (°API, American Petroleum Institute). Essa escala, é inversamente proporcional à viscosidade do óleo que varia de 0,75 a 1,00 (57 a 10 °API), em que o óleo leve apresenta °API próximo a 57, enquanto que óleos pesados apresentam °API próximo a 10. ^{4,5}

Diversos autores mostraram que os asfaltenos são responsáveis pela viscosidade do óleo, entretanto esse grupo de compostos é de difícil quantificação e suas características químicas são pouco conhecidas. Por isso, não são sistematicamente utilizados para a classificação do óleo. ⁶ Vê-se assim, que os óleos crus são caracterizados pela natureza e proporções respectivas dos hidrocarbonetos

que os compõem; desses dados decorrem todas as suas propriedades químicas e físicas.²

1.2. Ocorrência de metais em petróleo

Outros elementos em óleo, além dos mencionados na Tabela 1, incluem vários metais, geralmente ligados a resinas sob a forma de complexos heteronucleares como as porfirinas, ou de maneira dispersa, em argila ou dissolvidos na fase aquosa associada ao óleo bruto (água de formação e/ou produção).⁶ Por exemplo, vanádio e níquel estão presentes na forma de compostos porfirínicos e/ou complexos organometálicos com ligantes tetradentados de caráter não-porfirínico. Complexos semelhantes dos elementos ferro, cobre, zinco e cobalto e até mesmo mercúrio e cromo também foram identificados.⁷

As metaloporfirinas foram derivadas das clorofila-*a* após substituição do Mg pelo elemento traço. Em complexos porfirínicos de vanádio, o íon VO^{2+} , forma que ocorre predominantemente, é ligado a quatro átomos de nitrogênio doadores, enquanto que em compostos não-porfirínicos, nitrogênio, oxigênio e enxofre podem todos atuar como átomos doadores em várias combinações, como em β -dicetonas, β -cetoiminas, mono e ditio-carbamatos, mono e ditio- β -dicetonas, etc.⁸ As estruturas químicas de alguns típicos complexos porfirínicos e não-porfirínicos de vanádio estão apresentados na Figura 1.

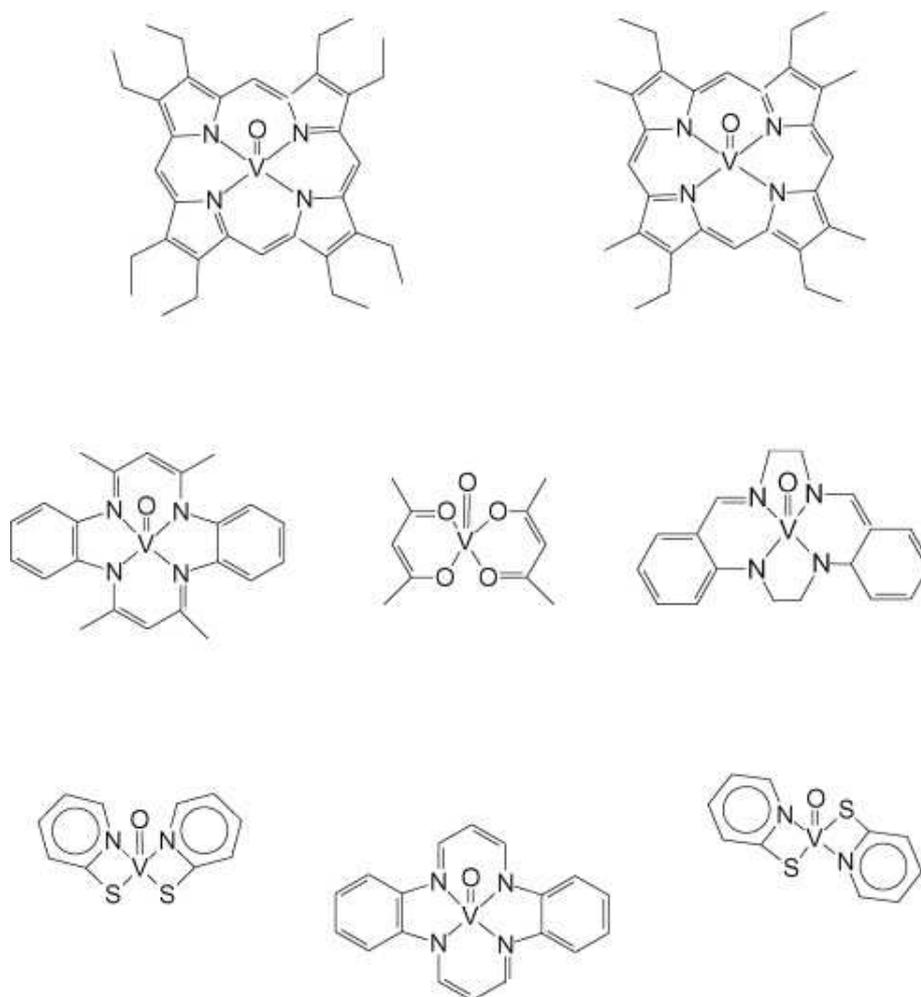


Figura 1. Complexos porfirínicos e não-porfirínicos de vanádio. ⁸

O conhecimento de metais traço e a maneira como eles são introduzidos no óleo são de extrema importância para a indústria do petróleo. Quando metais estão estáveis no óleo cru, eles podem ser usados como uma “impressão digital” do óleo, que fornece informações geológicas sobre a origem, migração e tipo do óleo cru. ^{9,10} Níquel e vanádio são elementos derivados, na maior parte, da formação do óleo cru, e estão presentes na faixa de mg kg^{-1} , enquanto que elementos como As, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Mn, Mo, Pb, Sb, Se, Sn e Zn ocorrem em faixas de $\mu\text{g kg}^{-1}$. ¹¹

Além dos elementos que ocorrem naturalmente, outros elementos são introduzidos como aditivos ou como contaminação. O óleo cru pode ser contaminado durante o transporte do poço para a refinaria. Ele acaba contendo quantidades mensuráveis de níquel, vanádio, enxofre e outros indesejáveis metais pesados.^{9,12} Adicionalmente, ferro é introduzido no óleo como resultado da corrosão, por exemplo, através da reação química com o encanamento ou tanque de armazenamento do óleo, enquanto que a maior fonte de sódio (como NaCl) é principalmente da água do mar.¹¹

O emprego de catalisadores no processamento das frações, ou mesmo no óleo cru, também pode ser fonte de metais e metalóides. Conteúdos abaixo de $100 \mu\text{g L}^{-1}$, podem parecer insignificantes, porém quando se considera que operações contínuas e recicladas são empregadas, essas podem causar um aumento considerável da presença de metais no catalisador, sendo críticas as concentrações superiores a $1000 \mu\text{g L}^{-1}$, que levam à séria perda da atividade catalítica. Em muitos casos, elementos metálicos e metalóides são propositalmente introduzidos em pequenas quantidades nas frações de petróleo, na forma de compostos variados, que possuem funções diversas (antioxidantes, dispersantes, inibidores de corrosão, agentes emulsificantes e antiespumantes). Além do níquel e vanádio, ferro e cobre também agem como veneno de catalisadores. A presença de metais podem ainda causar corrosão das turbinas e colunas de refino.^{9,12}

Os óleos crus contendo grandes proporções de metais são frequentemente tratados para a sua remoção, já que estes tendem a se acumular no resíduo durante a destilação e afetam suas propriedades adversamente. Alguns destes compostos organometálicos podem ser também volatilizados na refinaria em altas temperaturas de destilação.¹³

Metais em óleo combustível produzem cinzas quando o óleo é queimado. E estas cinzas podem se depositar no motor resultando em abrasão das partes móveis do motor, sendo que estas são prejudiciais às paredes das caldeiras e fornos.¹³

Vanádio, um dos elementos traço mais importantes em óleos combustíveis em geral, produz efeitos deletérios nos revestimentos refratários, superfícies de metal de diversos fornos, caldeiras, motores e turbinas.¹²

Devido a problemas relacionados com a presença de elementos traço em amostras de óleo cru e seus derivados, como o risco que eles impõem à saúde humana e ao meio ambiente, a determinação desses elementos tem sido estudada por vários pesquisadores.¹⁴⁻¹⁶

Níquel e vanádio têm sido utilizados como indicadores da existência de impactos decorrentes de descarte de petróleo, e bário como um bom indicador da influência dos metais dissolvidos na água de produção.¹⁷ Outros metais em água produzida a ser descartada das plataformas como, As, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, Mg, Pb, Zn, também serão monitorados anualmente por operadores em plataformas brasileiras.¹⁸

1.3. A análise de amostras de petróleo

As concentrações de certos elementos usualmente encontradas em amostras de petróleo encontram-se em níveis muito baixos, requerendo o uso de técnicas instrumentais sensíveis. As técnicas baseadas no uso do plasma (ICP-MS e ICP-OES) estão entre as mais utilizadas para a determinação de metais traço nesse tipo de amostra.^{19,20} Entretanto, em geral, o plasma não permite uma carga orgânica elevada e requer que as amostras sejam convertidas em formas apropriadas para serem introduzidas no instrumento sem causar nenhum problema. Assim, a preparação de amostras viscosas e complexas como óleo cru é um grande desafio analítico.

O procedimento mais comumente utilizado é a digestão ácida.^{21,22} Diversos autores empregaram a digestão ácida para a determinação de metais em amostras de petróleo e derivados, como *Akinlua e colaboradores*,²³ que usaram uma mistura de ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio na digestão, para a determinação de elementos terras raras por ICP-MS; *Bings*²⁴ realizou a determinação simultânea de onze elementos combinando ablação a laser com a espectrometria de massa por tempo de voo com plasma indutivamente acoplado (ICP-TOFMS) após digestão das amostras. *Turunen e colaboradores*²⁵ utilizaram uma mistura de ácido nítrico com ácido sulfúrico para a digestão das amostras seguida da análise por espectrometria de absorção atômica com geração de vapor frio ou atomização em forno de grafite.

Entretanto, a digestão ácida consome tempo, está sujeita a perdas do analito e contaminação da amostra, e ainda requer o uso de reagentes corrosivos e perigosos. Um outro tipo de preparo da amostra é o uso da diluição com solventes orgânicos é um método de preparação que oferece rapidez e simplicidade. Óleos crus e derivados se dissolvem em solventes como tolueno, xileno, clorofórmio, querosene e metil-isobutil cetona (MIBK).⁸ Este procedimento não minimiza o alto teor orgânico e, necessariamente, requer uso de padrões organometálicos dissolvidos em óleos purificados, compensando assim os efeitos da matriz e permitindo uma calibração direta no meio orgânico. Entretanto, estes padrões orgânicos são relativamente dispendiosos, difíceis de preparar e as concentrações especificadas não são muito confiáveis devido à instabilidade das soluções orgânicas, seja pelo efeito da evaporação do solvente e/ou deposição do metal nas paredes dos frascos de estocagem. E ainda, a toxicidade de muitos solventes orgânicos, requer cuidado especial para diminuir os riscos à saúde do analista.^{16, 26, 27}

Alternativamente, amostras orgânicas podem ser preparadas como emulsão ou microemulsão. Uma emulsão é um sistema heterogêneo composto por duas fases líquidas, na qual uma substância orgânica encontra-se finamente dispersa, na forma de microgotículas, na fase aquosa. Uma emulsão difere de uma microemulsão devido às características físico-químicas e em relação ao tamanho das gotículas, sendo que as microemulsões são termodinamicamente estáveis e transparentes. Estes sistemas são formados através de processos mecânicos, como agitação, desde que os líquidos não sejam miscíveis entre si ou tenham solubilidade limitada, resultando em um sistema de baixa estabilidade, sendo que a mesma pode ser aumentada com o uso de aditivos, tais como os surfactantes.²⁷⁻²⁹

Em comparação com as metodologias supracitadas a emulsão ou microemulsão apresenta claras vantagens em termos de simplicidade de preparação da amostra, tempo total de análise, estabilidade da amostra, e a possibilidade do uso de padrões inorgânicos para a calibração ao invés dos padrões organometálicos.⁸

A espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS), embora mais tolerante a solventes orgânicos, apresenta sensibilidade insuficiente para a

determinação de elementos traço. A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) parece ser uma técnica alternativa importante, pois é a menos afetada pelos constituintes orgânicos, uma vez que através de um programa de temperatura adequado, uma grande quantidade da matriz e do solvente pode ser removida na etapa de pirólise. Cuidado deve se ter, contudo, para evitar perdas do analito neste estágio, pois mesmo elementos que são usualmente considerados estáveis termicamente, como níquel e vanádio, podem ser volatilizados em baixas temperaturas na forma de complexos porfirínicos, como foi relatado por *Lepri e colaboradores*³⁰ Estes autores verificaram perdas de compostos porfirínicos de vanádio em amostras de óleo cru em temperaturas menores que 400 °C, permitindo a análise de especiação de vanádio pela determinação do vanádio total e do vanádio não-volátil com e sem a adição de modificador, respectivamente. A fração volátil é obtida pela diferença. *Silva e colaboradores*³¹ com o mesmo propósito, compararam a eficiência de diferentes modificadores, Ru e Ir como modificadores permanentes e paládio adicionado em solução para a especiação de níquel e vanádio em óleo cru; paládio foi utilizado como modificador químico. *Vale e colaboradores*³² utilizaram Pd como modificador químico a fim de investigar os compostos voláteis e não voláteis de níquel e vanádio após o fracionamento do óleo em compostos saturados, aromáticos, resinas e asfaltenos.

Para eliminar problemas associados a perdas por volatilização em GF AAS, modificadores químicos são adicionados a fim de se aumentar a estabilidade térmica do analito. Podem ser em solução ou depositados de forma permanente na plataforma de grafite. Dentre os modificadores utilizados estão os formadores de carbeto (Zr, W, La e Nb) e metais do grupo da platina (Pd, Pt, Ir, Rh e Ru).³³

1.4. Análise direta da amostra

Uma atrativa alternativa para a determinação de elementos traço em óleo cru é a análise direta sem nenhuma preparação prévia da amostra, usando a técnica de análise direta de sólidos (SS), como tem sido aplicada por *Brandão e colaboradores*^{34, 35} para a

determinação de Ni, Cu, Fe e V, e *Vale e colaboradores*³⁶ para a determinação de Ni e V em amostras óleo cru usando GF AAS.

Diversas vantagens³⁷ podem ser atribuídas à análise direta, dentre as quais se destacam:

- Baixo risco de perdas e contaminação, uma vez que a manipulação e pré-tratamento da amostra são minimizados;
- Alto poder de detecção devido à ausência de diluição da amostra;
- Uma pequena quantidade de amostra é usualmente requerida;
- A obtenção rápida de resultados.

Este procedimento está em concordância com as recentes tendências em química analítica, a Química Verde,^{38, 39} definida como “o uso de técnicas químicas e metodologias que reduzem ou eliminam o uso ou geração de produtos, subprodutos, solventes, reagentes etc., que são perigosos à saúde do homem ou ao meio ambiente”.

A análise direta³⁷ também tem suas limitações, como a dificuldade em manusear e introduzir pequenas quantidades de amostra; dificuldade de calibração, uma vez que pode ser necessário o uso de materiais certificados de composição similar às amostras a serem analisadas; e a possível imprecisão dos resultados devido à heterogeneidade das amostras, requerendo um amplo número de repetitivas determinações ou procedimentos de homogeneização.

1.5. Espectrometria de absorção atômica (AAS)

A espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS) utiliza como fonte de radiação lâmpadas específicas para cada elemento, o que torna a técnica altamente seletiva e dispensa o uso de monocromadores de alta resolução, apresentando ainda outras vantagens, como o desenho relativamente simples e barato,

e número reduzido de interferências espectrais ocasionadas por sobreposição de linhas de outros elementos.^{40, 41}

Entre as limitações inerentes à LS AAS, a mais frequentemente mencionada é o fato de ser uma técnica que determina apenas um elemento por vez, o que torna o procedimento relativamente tedioso se um grande conjunto de elementos deve ser determinado em uma variedade de amostras. Além disso, esta técnica requer uma coleção de lâmpadas (em geral, uma para cada analito), que têm suas vidas úteis limitadas. Entretanto, a maior limitação desta técnica tem sido o fato de a absorção ser medida apenas sobre intervalos espectrais consideravelmente estreitos, correspondentes à largura da linha atômica emitida pela fonte de radiação, o que restringe consideravelmente a informação sobre o ambiente espectral.⁴⁰

1.6. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS)

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS),⁴² que constitui uma redefinição da técnica de AAS tradicionalmente conhecida, é uma ferramenta extremamente valiosa para a análise de amostras complexas, particularmente útil na análise direta de amostras sólidas, quando grandes quantidades de matriz são introduzidas no atomizador, podendo resultar em fundos altos e/ou estruturados, que podem não ser eficientemente corrigidos com os corretores disponíveis.

1.6.1. Instrumentação

Uma representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua está apresentada na Figura 2.

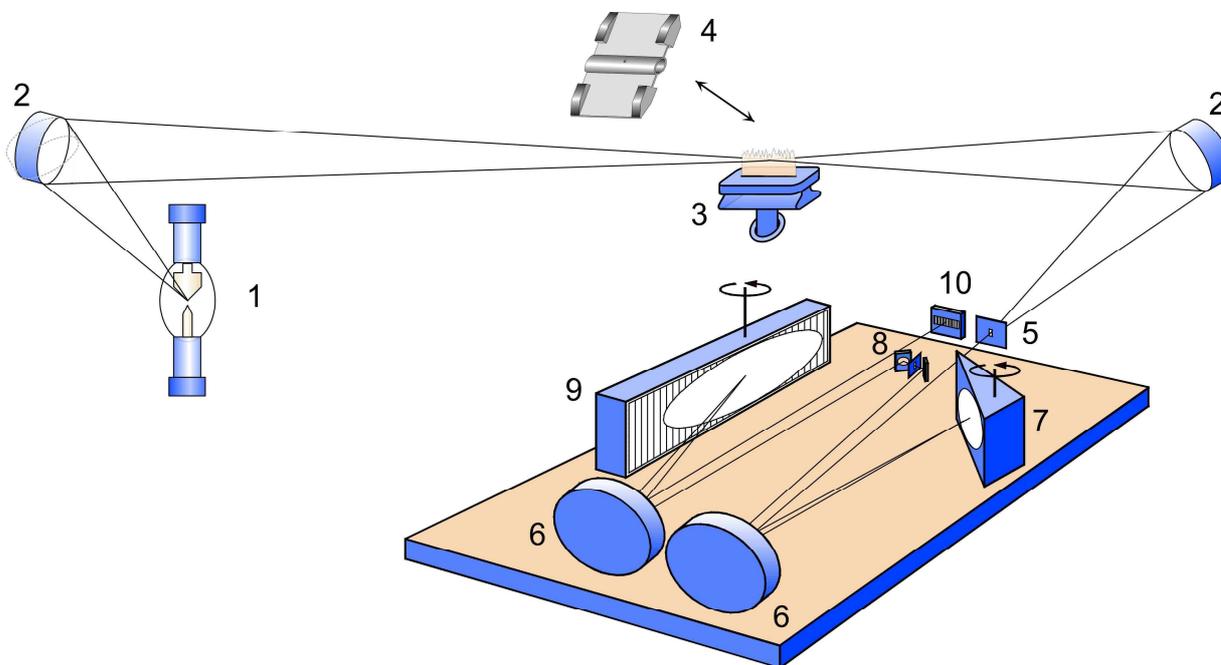


Figura 2. Representação esquemática de um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). No esquema, tem-se: (1) lâmpada de arco curto de Xe; (2) espelhos elipsoidais focalizadores; (3) atomizador (chama ou forno de grafite); (5) fenda de entrada; (6) espelhos parabolóides; (7) prisma; (9) rede echelle e (10) detector CCD.

A lâmpada de cátodo oco ou convencional foi substituída por uma lâmpada de arco curto de Xe. Devido à elevada intensidade de emissão fornecida por uma lâmpada de arco curto de Xe, há uma elevada razão sinal/ruído (S/R), emitindo radiação numa faixa contínua entre 190 e 850 nm. A lâmpada é operada a uma potência de 300 W, e é constituída por dois eletrodos de tungstênio com uma distância de 1 mm entre eles. A intensidade de emissão, desta forma, excede a de uma lâmpada de cátodo oco em 1 a 3 ordens de magnitude. Embora os arcos sejam instáveis, seu posicionamento é ativamente corrigido por um sistema controlado por computador que move um espelho,

garantindo que o feixe de radiação esteja constantemente incidindo no centro do atomizador e, portanto, na fenda de entrada do monocromador.⁴⁰

A radiação incidente, após passagem pelo volume de absorção, é dirigida ao monocromador duplo de alta resolução, onde incidirá em um prisma, pré-dispersor da radiação, e uma rede de difração echelle, que fornece a alta resolução do intervalo espectral selecionado.⁴³

Por fim, a radiação emitida e transmitida, após o processo de separação, atinge o detector que é constituído por arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD), com 512 pixels; 200 pixels deste dispositivo são usados analiticamente, o que significa que o equipamento trabalha com 200 detectores independentes que são iluminados e lidos simultaneamente. Com isso, três modos de visualização de dados em HR-CS AAS são possíveis: (i) sinal transiente (absorvância *versus* tempo), (ii) absorvância integrada em função do comprimento de onda, e (iii) espectro tridimensional, que mostra a absorvância como função do tempo e do comprimento de onda. Os pixels que não são utilizados para a medida da absorção atômica podem ser usados para corrigir qualquer flutuação no fluxo de radiação que atua continuamente no intervalo espectral coberto pelo detector, como o ruído da lâmpada ou o fundo contínuo.⁴⁴

A visibilidade do ambiente espectral de aproximadamente $\pm 0,25$ nm em ambos os lados da linha analítica permite a visualização de interferências espectrais, possibilitando evitar este tipo de interferência, já que viabiliza a separação temporal e/ou espacial entre fundo e sinal atômico. Adicionalmente, para casos onde há sobreposição espacial e espectral, é possível armazenar espectros de referência para efetuar a correção de fundo com o uso de um algoritmo de mínimos quadrados.^{41, 44}

Os princípios, vantagens e aspectos de HR-CS AAS têm sido discutidos em vários trabalhos,^{40, 45-47} dentre os quais se destacam:

- uso de uma única fonte de radiação para todos elementos cuja determinação é possível por AAS;
- melhora na razão S/N devido à alta intensidade de emissão da lâmpada de arco curto de Xe;

- ausência de “linhas fracas”, uma vez que a emissão é contínua e a intensidade é praticamente uniforme nas diversas regiões do espectro UV-Vis;
- toda a região espectral na vizinhança da linha analítica torna-se visível, permitindo obter muito mais informações, por exemplo a respeito do fundo, indisponíveis em aparelhos convencionais de AAS;
- correção simultânea do fundo nas proximidades da linha analítica;
- possibilidade de armazenar espectros de referência de absorção de fundo causada por moléculas com estrutura fina, para subtração do espectro da amostra através de um algoritmo de mínimos quadrados;
- melhor desempenho analítico na determinação de elementos traço em amostras complexas.

1.6.2. Determinação simultânea

O uso de 200 detectores independentes torna possível a determinação simultânea de mais de um elemento, se o segundo analito apresentar uma linha de absorção dentro do intervalo espectral coberto pelo dispositivo CCD. Esta segunda linha na qual é quase inevitavelmente menos sensível, isto é, é uma linha secundária, pode ser utilizada para a medida, uma vez que a intensidade emitida pela fonte de radiação é essencialmente a mesma em todos os comprimentos de onda resultando em melhor razão sinal ruído (S/N) para todas as linhas analíticas.⁴⁴

Uma linha secundária pode realmente ser usada para determinações simultâneas se a razão entre as sensibilidades das duas linhas é compatível com a razão das concentrações dos dois analitos, na amostra a ser analisada. Outra condição, própria do GF, é que o programa de temperaturas deve ser otimizado para permitir a determinação simultânea de ambos os analitos sem prejuízo no desempenho de um deles. Usualmente a temperatura de pirólise é determinada pelo analito mais volátil, enquanto que a temperatura de atomização é determinada pelo analito menos volátil. Recentemente, *Dos Santos e colaboradores*⁴⁸ publicaram o primeiro trabalho empregando a determinação simultânea de Cd e Fe em grãos por HR-CS GF AAS.

1.6.3. Asas da linha

Um dos maiores inconvenientes da convencional LS AAS é o intervalo linear relativamente curto da curva de calibração, que raramente excede duas ordens de magnitude da concentração ou massa do analito. Os limites da faixa linear de trabalho têm origem na radiação espúria (não absorvida) e na limitação na largura das linhas de emissão da fonte de radiação, que não é monocromática e apenas de três a cinco vezes mais estreita que o perfil de absorção.⁴⁰

Em HR-CS AAS, a melhor linearidade da função de calibração é obtida quando a absorvância é medida no pixel central (CP), ou seja, somente o centro (núcleo) da linha é usado para avaliação. Contudo, a sensibilidade pode ser aumentada tipicamente por um fator de dois pela integração da absorvância no $CP \pm 1$, ou seja, incluindo parte das asas da linha medida.⁴¹ Este tipo de avaliação é possível, porque cada pixel atua como um detector independente, uma vez que a sua absorvância individual é calculada.⁴⁹

Por outro lado, usando somente os lados do pixel central, como +2 e -2 ou +3 e -3, aumentando a distância a partir da linha central, para avaliação, resulta em perda de sensibilidade e aumento da linearidade. Estes pixels medem a absorvância nas asas da linha de absorção, que podem ser usadas para a determinação de analitos em altas concentrações, estendendo a escala de trabalho do HR-CS AAS em pelo menos 5 ordens de magnitude em concentração, como em ICP-OES ou ICP-MS.^{41,49}

2. OBJETIVO GERAL

O presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento de métodos analíticos para determinação simultânea de elementos traço em amostras de óleo cru sem nenhum preparo da amostra, utilizando a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite.

2.1. Objetivos específicos:

Investigação da possibilidade de determinação simultânea de Cr e Fe em amostras de óleo cru utilizando análise direta da amostra por HR-CS GF AAS:

- Avaliar a estabilidade térmica dos metais através da construção de curvas de pirólise e atomização;
- Avaliar a possibilidade de calibração contra padrões aquosos comparando a curva aquosa com a curva obtida com o material certificado;
- Verificar a exatidão do método proposto através da análise das amostras certificadas de óleo combustível residual, NIST 1634b e NIST 1634c.

Investigação da possibilidade de determinação simultânea de Co e V em amostras de óleo cru utilizando análise direta da amostra por HR-CS GF AAS:

- Avaliar a estabilidade térmica desses metais através da construção de curvas de pirólise e atomização com e sem o uso de modificador;
- Verificar a possibilidade de especiação de cobalto e vanádio nas amostras analisadas;
- Avaliar a possibilidade do uso das asas da linha de absorção de cobalto para sua determinação nas amostras reais;

- Verificar a exatidão do método proposto através da análise das amostras certificadas de óleo combustível residual, NIST 1634b e NIST 1634c.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua foi utilizado para a realização de todas as análises. O equipamento foi desenvolvido no ISAS, Berlim, baseado no modelo Vario 6 AAS (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), que utiliza uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta pressão operando em modo *hot spot* cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 a 850 nm, numa potência de 300 W. O espectrômetro dispõe de um monocromador *double-echelle* (DEMON) de alta resolução e um detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD) com 512 pixels, atuando como 512 detectores independentes, 200 dos quais são usados para propósitos analíticos. Para controlar o sistema, foi usado um microprocessador *Pentium III* 1000 MHz com um programa computacional de aquisição de dados, desenvolvido no ISAS. O programa computacional também permite armazenar os dados adquiridos e selecionar o intervalo de integração que pode ser usado na correção de fundo após a medida. A linha de ressonância primária para o Cr em 357,868 nm, e uma linha secundária para Fe em 358,120 nm foram usadas para a determinação desses dois elementos, enquanto que para a determinação simultânea de Co e V, foi usada a linha principal do Co em 240,725 nm e uma linha secundária para V em 240,674 nm. A absorção atômica para todos os elementos foi medida pela absorvância selecionada do volume de pico (PVSA)⁴⁹ usando três pixels ($A_{\Sigma 3, \text{int}}$), correspondente ao intervalo espectral de aproximadamente 8 pm, já que estas condições resultam em melhor razão sinal ruído. Tubos de grafite aquecidos transversalmente (THGA) com recobrimento pirolítico Part. N^o. 407-A 81.303 (Analytik Jena), e plataformas para análise direta da amostra (SS) de grafite pirolítico Part N^o. 407-152.023 (Analytik Jena) foram utilizados. As amostras foram pesadas diretamente em plataformas SS usando Microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) e inseridas dentro do tubo de grafite usando o acessório manual para análise direta da amostra SSA-5 (Analytik Jena). Para a medida das amostras de óleo cru a PVSA foi

normalizada para a massa de 1 mg, já que é praticamente impossível (e desnecessário) pesar e introduzir sempre a mesma massa de amostra no forno de grafite. Argônio (99,996%, White Martins, São Paulo) foi utilizado como gás de proteção e de purga. Os programas de temperaturas do forno de grafite otimizados são apresentados na Tabela 2 para a determinação simultânea de Cr e Fe e na Tabela 3 para Co e V.

Tabela 2. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação simultânea de Cr e Fe em amostras de óleo cru usando análise direta por HR-CS GF AAS.

Etapas	Temperatura/°C	Rampa/°C s ⁻¹	Permanência / s	Vazão Ar/ L min ⁻¹
Secagem I	130	10	15	2
Secagem II	270	5	10	2
Pirólise	1400	100	20	2
Atomização	2500	1500	11	0
Limpeza	2650	1000	5	2

Tabela 3. Programa de temperatura do forno de grafite para a determinação simultânea de Co e V em amostras de óleo cru usando análise direta por HR-CS GF AAS.

Etapas	Temperatura/°C	Rampa/°C s ⁻¹	Permanência / s	Vazão Ar/ L min ⁻¹
Secagem I	90	10	10	2
Secagem II	270	10	10	2
Pirólise	1300	100	20	2
Atomização	2650	3000	11	0
Limpeza	2651	1000	5	2

3.2. Materiais e reagentes

Todos os reagentes empregados foram de grau analítico. A água utilizada foi destilada e posteriormente desionizada a uma resistividade de 18,2 MΩ cm em um sistema Milli-Q Millipore (Bedford, MA, EUA). Ácido nítrico (Carlo Erba, Milão, Itália) usado para preparação das curvas de calibração foi destilado abaixo do seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo da Kürner Analysentechnik (Rosenheim,

Alemanha). Soluções de calibração foram preparadas em água desionizada com 0,5% v/v HNO₃ por uma série de diluições apropriadas das soluções estoques com 1000 mg L⁻¹ de Cr (como CrCl₃), 2000 mg L⁻¹ de Fe (como FeCl₃), (Merck, Darmstadt, Alemanha), 1000 mg L⁻¹ Co (como CoCO₃) e 1028 mg⁻¹ de V (como NH₄VO₃), (SPEX, Edison, EUA).

Para verificar a exatidão do método, dois materiais certificados de referência foram analisados NIST SRM 1634b e NIST SRM 1634c "Trace Elements in Fuel Oil" (National Institute of Standards and Technologies, Gaithersburg, MD, EUA).

3.3. Amostras

Amostras de óleo cru do Brasil, OB-3, OB-11, OB-12, Petróleo C e da Venezuela, Crudo Mediano-2, foram analisadas para a determinação de Cr e Fe, e Co e V. As amostras foram mantidas em banho ultrassônico por 10 min para a homogeneização e então alíquotas de 0,1 a 4,0 mg foram pesadas para determinação de Cr e Fe e 0,6 a 8,0 mg para Co e V. As amostras foram pesadas em uma microbalança diretamente em plataformas SS e inseridas dentro do tubo de grafite usando o acessório de amostragem sólida SSA 5 (Analytik Jena). Para calibração contra padrões aquosos soluções em HNO₃ 0,5% v/v foram utilizadas. A curva de calibração sólida foi efetuada pesando-se massas crescentes da amostra de referência NIST 1634b.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Determinação simultânea de Cr e Fe

Embora os instrumentos de HR-CS AAS atualmente disponíveis não estejam designados para a determinação simultânea multielementar, dois ou mais analitos podem ser determinados simultaneamente se suas linhas analíticas estiverem dentro do intervalo de comprimento de onda que atinge o detector. Esta condição é obtida no caso do cromo e ferro, em que este último tem uma linha secundária em 358,120 nm perto da linha principal do Cr em 357,868 nm, como mostra a Figura 3. Uma outra importante pré-condição para a determinação simultânea é que a razão de concentração entre Cr e Fe no óleo cru deve concordar com a razão de sensibilidade entre as duas linhas analíticas; a linha secundária do Fe em 358,120 nm é duas ordens de magnitude menos sensível que a linha de ressonância primária do Fe em 248,327 nm.¹¹

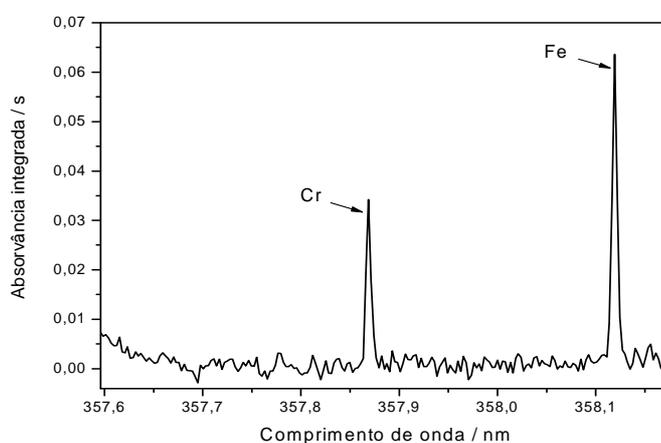


Figura 3. Absorvância integrada versus comprimento de onda na linha principal do cromo (357,869 nm) para a amostra de óleo cru, OB12, na temperatura de pirólise de 1400 °C e na temperatura de atomização de 2500 °C.

4.1.1. Correção de eventos espectrais contínuos

Um rápido e alto sinal de fundo contínuo aparece antes do estágio de atomização, quando temperaturas de pirólise menores que 700 °C foram usadas, como pode ser visto na Figura 4a e b para a temperatura de pirólise de 500 °C. Este sinal de fundo, que atinge valores de absorvância por volta de $A = 4$, é obviamente devido ao espalhamento da radiação pelos constituintes da amostra de óleo cru que não são removidos no estágio de pirólise e assim, são volatilizados no início do estágio de atomização. Contudo, como o fundo e o ruído da linha base aparece antes do estágio de atomização e antes do sinal do analito, ele pode ser separado facilmente pela seleção dos parâmetros de integração, como indica a Figura 4, e não tem influência na medida.

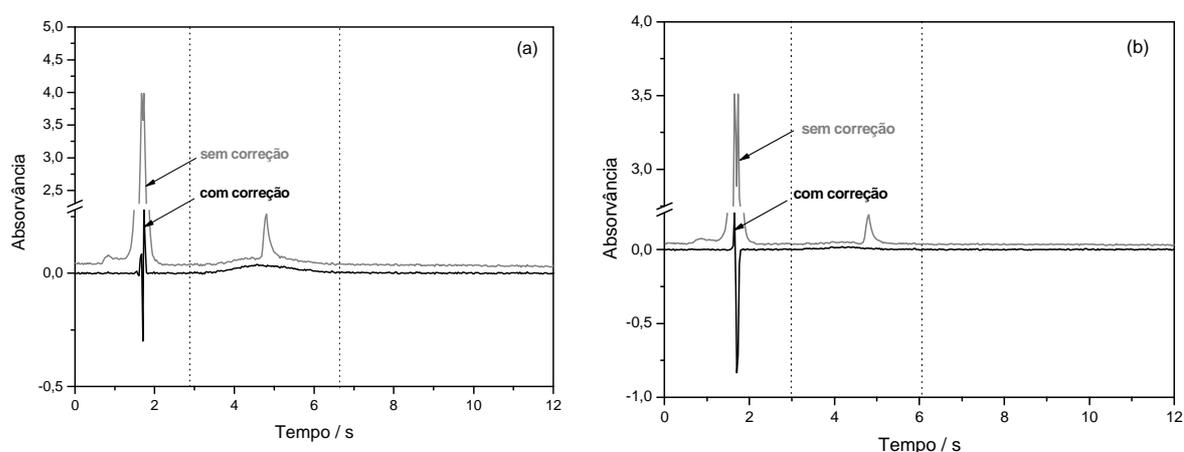


Figura 4. Sinal transiente para **(a)** Cr no pixel central (357,869 nm) e **(b)** Fe em 358,119 nm, para a amostra Crudo Mediano-2 na temperatura de pirólise de 500 °C, com (linha preta) e sem (linha cinza) correção para eventos contínuos, na temperatura de atomização de 2500 °C. As linhas pontilhadas verticais demarcam o intervalo de integração selecionado.

Quando uma temperatura de pirólise maior que 700 °C foi usada, este fundo esteve ausente, devido à eficiente remoção dos componentes da matriz antes do estágio de atomização. Neste caso, o sinal é somente afetado pela flutuação do fluxo de radiação emitido pela fonte contínua, como é mostrado na Figura 5a e b.

É importante mencionar que a pior situação foi escolhida para os sinais nesta Figura para mostrar primeiramente que as mudanças rápidas na intensidade da emissão são independentes do comprimento de onda, e demonstrar, em segundo lugar, a eficiência elevada de HR-CS AAS para corrigir automaticamente este tipo do ruído. Obviamente, estas mudanças extremamente rápidas na intensidade de emissão podem somente ser corrigidas desta maneira, porque a medida e a correção são feitas exatamente de modo simultâneo.

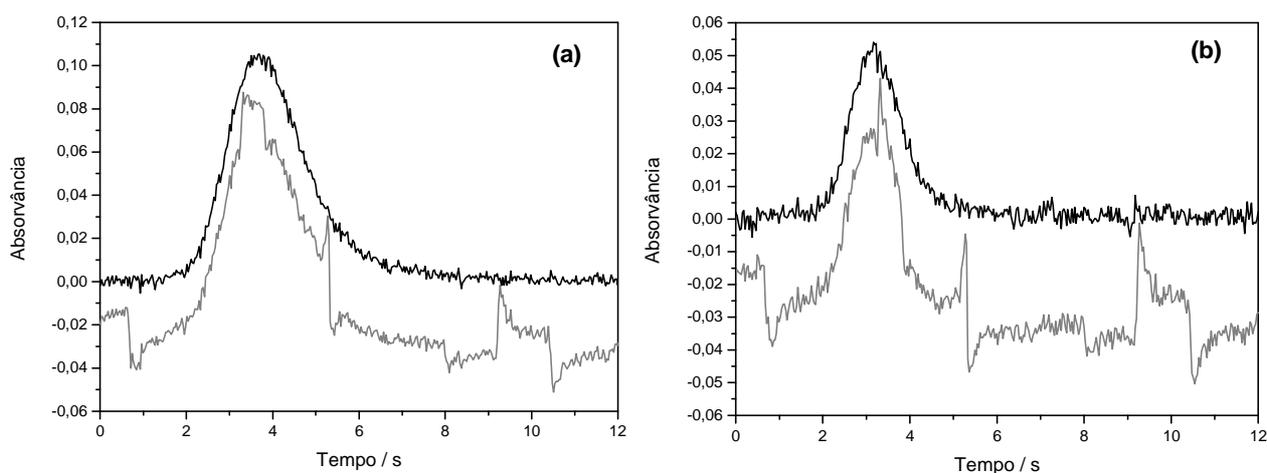


Figura 5. (a) Sinal transiente para Cr no pixel central (357,869 nm), (b) sinal transiente para Fe no pixel central (358,119 nm) para a amostra Crudo Mediano-2, com (linha preta) e sem (linha cinza) correção para eventos contínuos; Temperatura de pirólise de 1400 °C e temperatura de atomização de 2500 °C.

4.1.2. Curvas de pirólise e atomização

Uma outra importante pré-condição para a determinação simultânea usando GF AAS é o comportamento térmico semelhante dos analitos, assim as temperaturas de pirólise e atomização usadas podem ser aquelas perto da condição ótima para ambos os analitos. As curvas de pirólise e atomização mostradas na Figura 6a para Cr e na Figura 6b para Fe foram construídas usando a amostra de óleo cru, Crudo Mediano-2, ou solução padrão aquosa, contendo $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$ Cr e $2,0 \text{mg L}^{-1}$ Fe em 0,5% v/v HNO_3 , sem o uso de modificador químico. As curvas mostram que a matriz do óleo cru estabiliza ambos os analitos a temperaturas de pirólise $300 \text{ }^\circ\text{C}$ maiores quando comparadas com aquelas obtidas com a solução padrão aquosa. Uma temperatura de $1400 \text{ }^\circ\text{C}$ foi adotada para todas as determinações futuras e nenhum modificador químico foi utilizado.

A PVSA aumenta abruptamente com o aumento na temperatura de atomização até $2400 \text{ }^\circ\text{C}$ para Cr e $2300 \text{ }^\circ\text{C}$ para Fe. Os sinais para ambos os analitos na amostra de óleo cru não apresentaram mudança significativa para altas temperaturas de atomização, mas aumentaram para os padrões aquosos, particularmente no caso do Fe, com o aumento da temperatura em todo o intervalo estudado. Uma temperatura de atomização de $2500 \text{ }^\circ\text{C}$ foi adotada como compromisso para todas as determinações futuras.

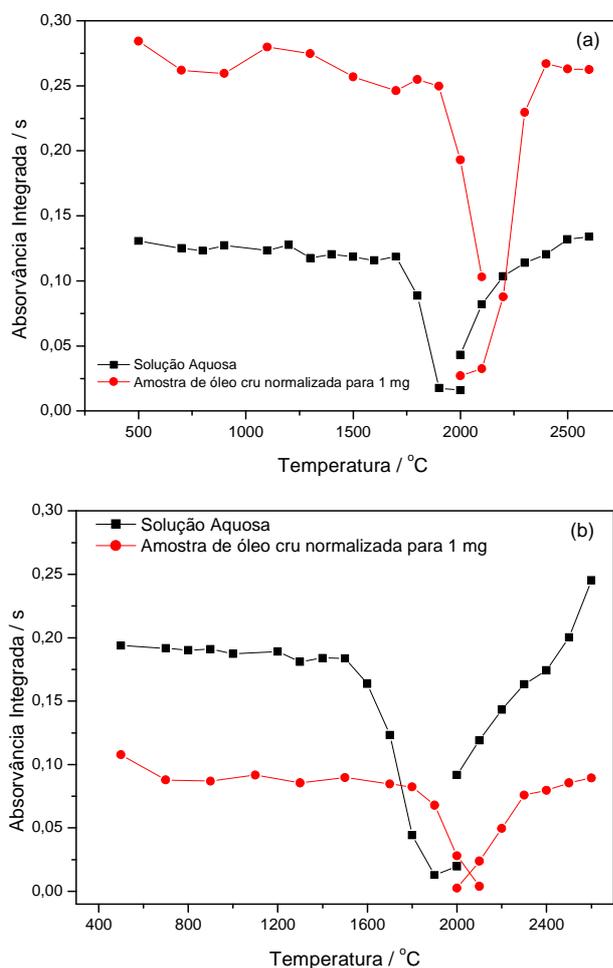


Figura 6. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para **(a)** Cr e **(b)** Fe obtidas para a amostra de óleo cru, Crudo Mediano-2 (-●-), e solução aquosa (-■-) com $10 \mu\text{g L}^{-1}$ de Cr e 2mg L^{-1} de Fe em HNO_3 0,5% v/v, sem o uso de modificador químico.

As Figuras 7a e 7b mostram a sobreposição dos sinais transientes para solução padrão aquosa e a amostra de óleo cru, Crudo Mediano-2 de Cr e Fe, respectivamente, usando as condições adotadas, temperatura de pirólise de 1400 °C e temperatura de atomização de 2500 °C . A forma dos picos obtida em ambos os meios foi muito similar, indicando que a calibração contra padrões aquosos pode ser aplicada.

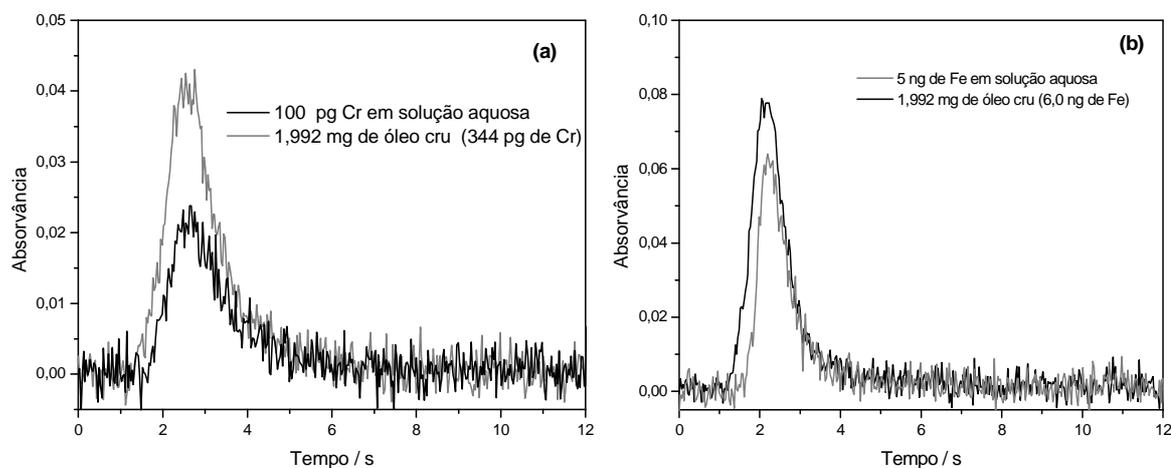


Figura 7. (a) Sinal transiente para Cr no pixel central (357,869 nm) para a amostra Crudo Mediano-2 e para a solução padrão aquosa contendo 100 pg de Cr; **(b)** sinal transiente para Fe no pixel central (358,119 nm) para a amostra Crudo Mediano-2 e para a solução aquosa contendo 5 ng de Fe. Temperatura de pirólise de 1400 °C e temperatura de atomização de 2500 °C.

O espectro da absorvância resolvida no comprimento de onda e no tempo, obtida para a amostra de óleo cru Crudo Mediano-2, usando as condições otimizadas, também indica determinação livre de interferências, conforme mostra a Figura 8. Somente as duas linhas de absorção atômica para Cr em 357,870 nm e para Fe em 358,120 nm aparecem, e não há fundo visível que possa causar interferências.

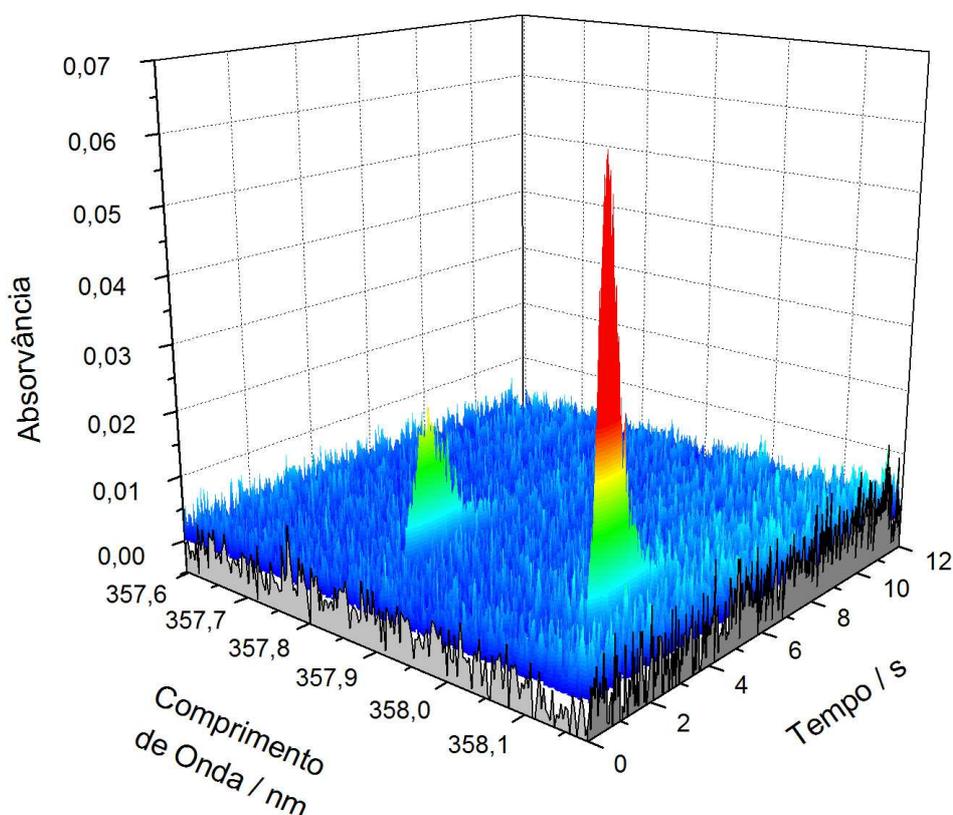


Figura 8. Espectro tridimensional obtido para a amostra de óleo cru, Crudo Mediano-2, no ambiente espectral da linha do Cr, em 357,869 nm. Temperatura de pirólise de 1400 °C e temperatura de atomização de 2500 °C.

4.1.3. Parâmetros de mérito

Os parâmetros de mérito para o método proposto estão sumarizados na Tabela 4. O limite de detecção (LOD) foi calculado como três vezes o desvio padrão de dez leituras do branco, dividido pela inclinação da curva de calibração. O LOD na Tabela 4, foi calculado para a massa da amostra de 4,0 mg, que corresponde à maior massa pesada de óleo cru para a determinação de Cr e Fe. Em análise direta, o branco é medido de acordo com a técnica de “resposta de massa zero”⁵⁰ que consiste na leitura repetitiva da plataforma vazia, aplicando o programa de temperatura da Tabela 2. Os

limites de detecção obtidos para Cr e Fe foram de $1 \mu\text{g kg}^{-1}$ e $0,6 \text{ mg kg}^{-1}$ respectivamente. O limite de quantificação (LOQ) pode ser definido como 3,3 o valor do LOD, sendo que o valor encontrado foi de $4 \mu\text{g kg}^{-1}$ para Cr e 2 mg kg^{-1} para Fe. A massa característica (m_0) é definida como a massa do analito correspondente a uma absorvância integrada de 0,0044 s. A massa característica obtida para Cr na linha de ressonância primária está em boa concordância com a dada na literatura⁴⁷ para AAS convencional com fonte de linha, 4 pg. Nenhum dado está disponível para a linha secundária do Fe, usada neste trabalho. As curvas de calibração para ambos os analitos foram obtidas simultaneamente, usando um branco e cinco soluções de calibração aquosas num intervalo de concentração de 5,0 a 40,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ (50 a 400 pg) para Cr e no intervalo de concentração de 0,5 a 6,0 mg L^{-1} (5 a 60 ng) para Fe em meio de 0,5% v/v de HNO_3 . Curvas de calibração também foram obtidas usando massas crescentes do material de referência certificado de óleo cru, NIST 1634b, a fim de comparar a inclinação obtida com a da solução aquosa em meio ácido. As inclinações obtidas para Cr e Fe estão em boa concordância com aqueles obtidos com as soluções padrão aquosas, mostradas na Tabela 4, indicando que a calibração contra padrões aquosos é possível.

Tabela 4. Parâmetros de mérito para a determinação simultânea de Cr (357,869 nm) e Fe (358,119 nm) por HR-CS GF AAS usando temperatura de pirólise de 1400 °C e temperatura de atomização de 2500 °C, (n=5).

Parâmetro	Cr	Fe
m_0	3,6 pg	0,5 ng
Inclinação (padrões aquosos)	$1,52 \times 10^{-3} \text{ s pg}^{-1}$	$9,00 \times 10^{-3} \text{ s ng}^{-1}$
Inclinação (CRM, NIST 1634b)	$1,41 \times 10^{-3} \text{ s pg}^{-1}$	$9,14 \times 10^{-3} \text{ s ng}^{-1}$
R	0,9999	0,9998
LOD* (3 σ)	$1 \mu\text{g kg}^{-1}$	$0,6 \text{ mg kg}^{-1}$
LOQ* (10 σ)	$4 \mu\text{g kg}^{-1}$	2 mg kg^{-1}
%RSD (n = 5)	6-20	4-15

* Valores obtidos para massa de 4,0 mg

4.1.4. Resultados analíticos

Para confirmar a exatidão do método proposto foram analisados dois materiais de referência certificados de óleo cru residual: NIST 1634b e NIST 1634c. Infelizmente, somente um material de referência, NIST 1634b, tem o valor certificado para Fe e um valor informado para Cr; o outro material de referência, NIST 1634c, não apresenta informação sobre as concentrações de Cr e Fe. Por esta razão valores reportados por outros autores^{6, 51} usando técnicas independentes foram tomados como referência. Como mostra a Tabela 5, os resultados obtidos estão em concordância com os valores de referência certificados e informados, a um nível de confiança de 95%, indicando que o método proposto tem uma boa exatidão.

Tabela 5. Resultados obtidos para a determinação simultânea de Cr e Fe em materiais de referência certificados de óleo cru com análise direta da amostra por HR-CS GF AAS, usando calibração contra padrões aquosos, (n=5).

Amostras	Cr (ng g ⁻¹)		Fe (µg g ⁻¹)	
	Valores Informados	Valores Encontrados	Valores Certificados	Valores Encontrados
NIST 1634b	700 ^a	700 ± 93	31,6 ± 2,0	28,5 ± 2,9
NIST 1634c	270 ± 7 ^b	311 ± 41	70 ± 2 ^c	72 ± 4

^a Valor Informado, não certificado

^b Valor Informado, referência 51

^c Valor Informado, referência 6

O método proposto também foi aplicado para a análise de cinco amostras de óleo cru do Brasil e Venezuela. Massas de amostra de 0,4 a 4,0 mg foram pesadas na plataforma para análise direta da amostra, dependendo da concentração do analito. A precisão do método expressa como desvio padrão relativo (%RSD), variou de 6 a 20% para Cr e 4 a 16% para Fe, sendo aceitável para análise direta de amostras complexas sem nenhuma preparação das mesmas, e considerando a pequena massa de amostra usada para a determinação. A imprecisão pode ser devida, parcialmente, à heterogeneidade da amostra.

Tabela 6. Resultados obtidos para a determinação simultânea de Cr e Fe em amostras de óleo cru do Brasil e da Venezuela com análise direta da amostra por HR-CS GF AAS, usando calibração contra padrões aquosos, (n=5).

Amostras	Cr (ng g ⁻¹)	%RSD	Fe (µg g ⁻¹)	%RSD
OB-3	4,1 ± 0,9	12	2,8 ± 0,2	9
OB-11	12,1 ± 1,6	11	4,4 ± 0,2	4
OB-12	6,3 ± 1,2	16	3,1 ± 0,5	15
Petróleo C	6,2 ± 0,8	20	2,2 ± 0,2	7
Crudo Mediano-2	173 ± 13	6	2,8 ± 1,2	16

4.2. Determinação simultânea de Co e V

Vanádio tem duas linhas de absorção no mesmo intervalo espectral da linha principal de cobalto em 240,725 ($\pm 0,2$ nm), uma em 240,674 nm com sensibilidade 70 vezes menor que a da linha principal, e outra em 240,789 nm aproximadamente 100 vezes menos sensível, quando comparadas as sensibilidades obtidas com LS GF AAS¹¹. Com isso, ambos os elementos podem ser determinados simultaneamente, como pode ser visto na Figura 9, obtida para a amostra de óleo cru NIST 1634c. Para as medidas subseqüentes somente a linha do V em 240,674 nm foi utilizada.

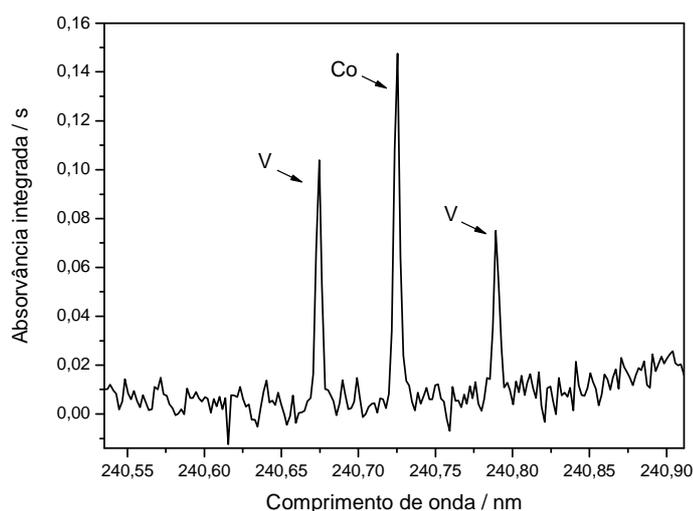


Figura 9. Absorvância integrada versus comprimento de onda na linha principal do cobalto (240,725 nm) para a amostra de óleo cru, NIST 1634c, na temperatura de pirólise de 1300 °C e temperatura de atomização de 2650 °C.

4.2.1. Curvas pirólise e atomização

Perdas de compostos voláteis de vanádio foram observadas em amostras de óleo cru em temperaturas acima de 400 °C³⁰. Para evitar perdas da fração volátil de V, uma mistura de Pd e Triton X-100 em solução foi utilizada como modificador químico

com base no trabalho de *Silva e colaboradores*³¹ que compararam as eficiências de Ru e Ir como modificadores permanentes e de paládio, adicionado em solução, para a especiação de vanádio em amostras de óleo cru. A massa de paládio foi otimizada previamente para a amostra de óleo cru, Crudo Mediano-2. A massa de 20 µg de Pd com 0,05% v/v de Triton X-100 foi utilizada em todas as análises subsequentes.

As curvas de temperatura de pirólise e atomização para Co e V mostradas na Figura 10 foram obtidas para as amostras de óleo cru, Crudo Mediano-2, e NIST 1634c e para solução aquosa contendo 20 µg L⁻¹ de Co e 12 mg L⁻¹ de V em meio de HNO₃ 0,5% v/v, sem e com o uso de Pd como modificador. As curvas mostram que a matriz da amostra de óleo cru promove uma estabilização térmica para os analitos em temperaturas de pirólise elevadas, com e sem a presença do modificador. Não foi observado efeito significativo do modificador para estas amostras, exceto para o V na amostra de óleo cru, Crudo Mediano-2.

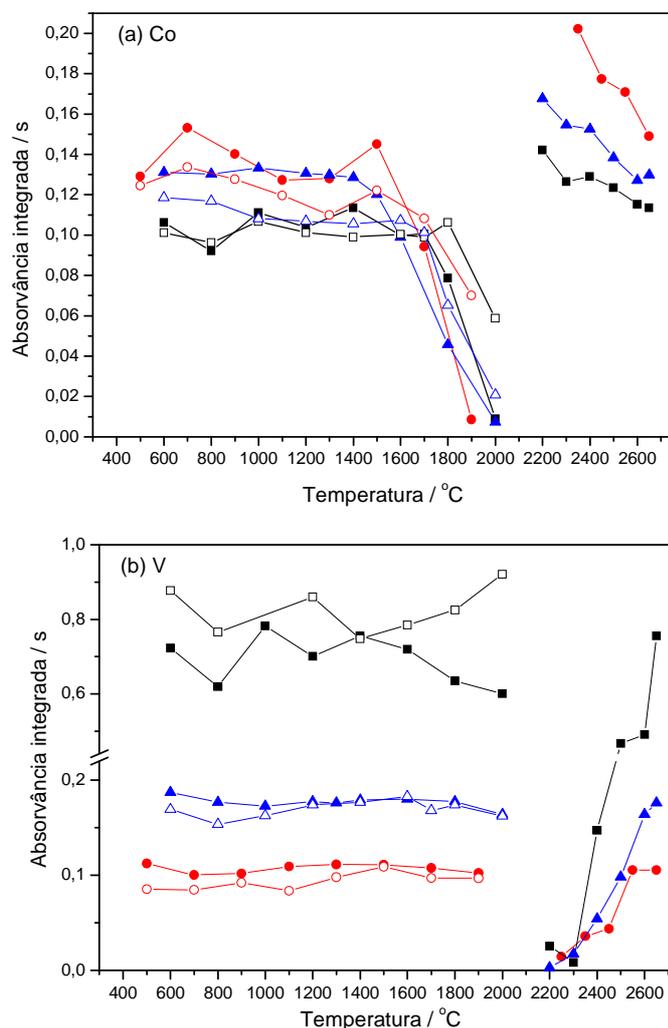


Figura 10. Curvas de temperatura de pirólise e atomização para **(a)** Co e **(b)** V obtidas para a amostra de óleo cru, Crudo Mediano-2 (-■-) sem Pd e (-□-) com 20 μg de Pd, NIST 1634c (-●-) sem Pd e (-○-) com 20 μg de Pd, normalizadas para 1 mg, e solução aquosa com 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Co e 12 mg L^{-1} de V em HNO_3 0,5% v/v, (-▲-) sem Pd e (-△-) com 20 μg de Pd com 0,05% v/v Triton X-100.

A curva de atomização para Co apresenta um perfil decrescente, enquanto que para V apresenta uma curva ascendente. Como o elemento mais volátil determina a temperatura de pirólise enquanto que o mais refratário determina a temperatura de

atomização, as temperaturas de compromisso de 1300 °C e 2650 °C foram utilizadas como temperatura de pirólise e atomização, respectivamente.

4.2.2. Correção de eventos espectrais contínuos

As Figuras 11 e 12 mostram o sinal transiente para Co no pixel central (240,725 nm) e para V no pixel central (240,674 nm) obtido com a amostra Crudo Mediano-2, com e sem a correção para os eventos contínuos. Os eventos contínuos podem ser atribuídos a flutuações da lâmpada e espalhamento da radiação causado por concomitantes da matriz. As Figuras 11a e 12a mostram os sinais obtidos com temperatura de pirólise de 300 °C, nos quais os mesmos são precedidos por um alto fundo, independente do comprimento de onda, causado pela ebulição de uma fração do óleo cru, que não pôde ser removida nesta temperatura. A uma temperatura de pirólise de 1300 °C há apenas um ruído causado pela flutuação da lâmpada, que pode ser perfeitamente eliminado pela correção automática, como pode ser visto pelas Figuras 11b e 12b.

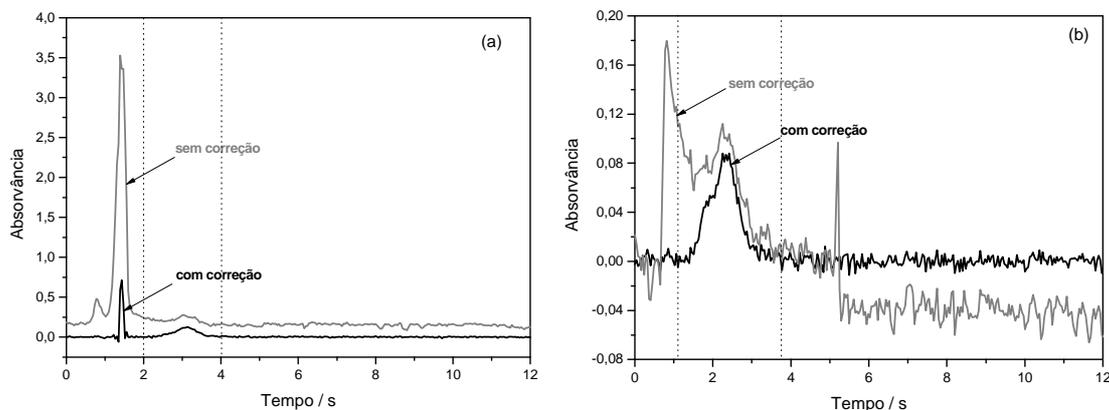


Figura 11. Sinal transiente para Co no pixel central (240,725 nm) para a amostra NIST 1634c, com (linha preta) e sem (linha cinza) correção para eventos contínuos; temperatura de atomização de 2650 °C; **(a)** Temperatura de pirólise de 300 °C e **(b)** Temperatura de pirólise de 1300 °C. As linhas pontilhadas verticais demarcam os intervalos de integração selecionados.

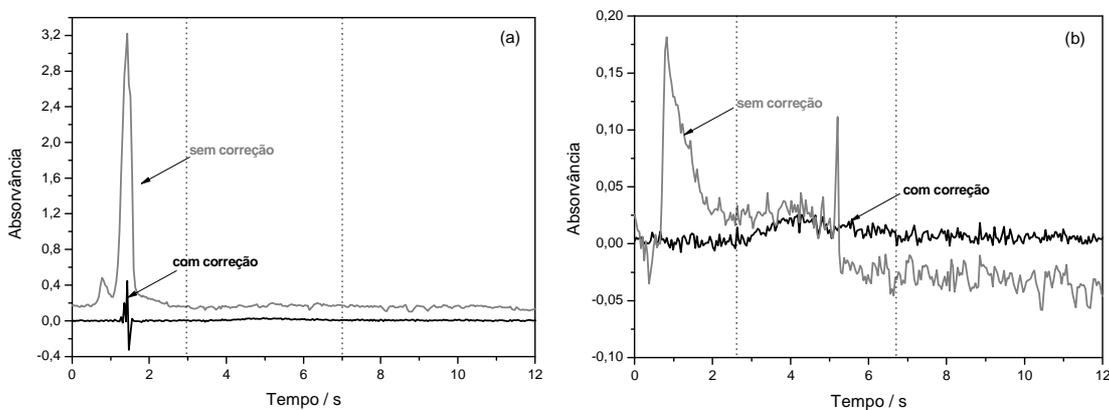


Figura 12. Sinal transiente para V no pixel central (240,674 nm) para a amostra NIST 1634c, com (linha preta) e sem (linha cinza) correção para eventos contínuos; temperatura de atomização de 2650 °C; **(a)** Temperatura de pirólise de 300 °C e **(b)** Temperatura de pirólise de 1300 °C. As linhas pontilhadas verticais demarcam os intervalos de integração selecionados.

As Figuras 13a e 13b apresentam a sobreposição de sinais transientes no pixel central (240,725) para (a) Co em solução aquosa e no óleo cru NIST 1634c e (b) a sobreposição de sinais transientes no pixel 223 (240,674 nm) para V em solução aquosa e no óleo cru NIST 1634c, nas temperaturas de pirólise de 1300 °C e de atomização de 2650 °C. Picos similares foram obtidos em ambos os meios, indicando que provavelmente a calibração contra padrões aquosos é possível nestas condições.

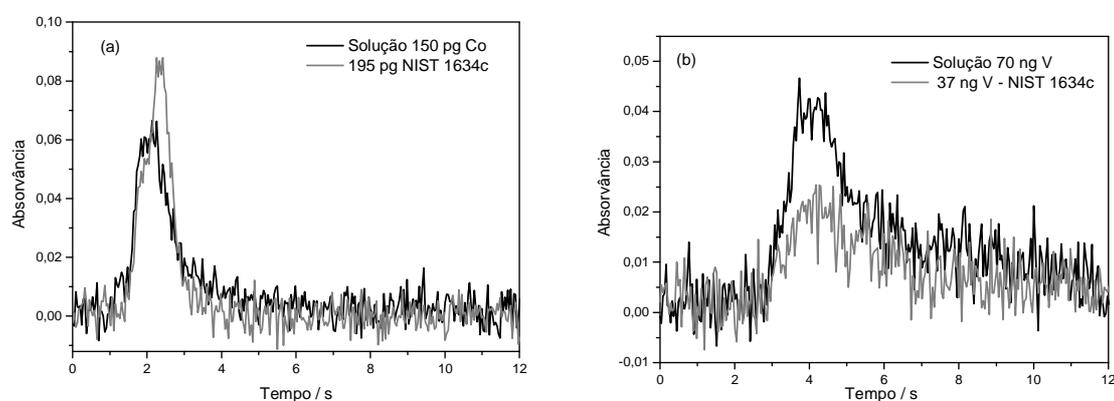


Figura 13. (a) Sinal transiente para Co no pixel central (240,725 nm) para a amostra NIST 1634c e para a solução padrão aquosa contendo 150 pg de Co; **(b)** sinal transiente para V no pixel 223 (240,674 nm) para a amostra NIST 1634c e para a solução padrão aquosa contendo 70 ng de V. Temperatura de pirólise de 1300 °C e temperatura de atomização de 2650 °C.

4.2.3. Medidas nas asas da linha do Co

O equipamento oferece várias possibilidades para aumentar ou diminuir a sensibilidade da medida pela escolha apropriada dos pixels ou pela combinação de pixels, e também estender a faixa linear de trabalho pela medida somente das asas da linha, dependendo da concentração do analito na amostra.⁴¹ Foi observado na análise das amostras reais que a concentração de Co é mais alta quando comparada com a de

V para determinação simultânea, excedendo a faixa linear de trabalho e comprometendo a análise. À medida que se aumenta a distância da linha central diminui a sensibilidade, como pode ser visto pela Figura 14, quando se afasta do pixel central (250), conforme sobreposição dos sinais transientes obtidos pelos pixels de 246 a 254. Como consequência, há um aumento da linearidade. Para estender a faixa linear de trabalho para Co, foram utilizadas as asas da linha ($N \pm 3$) a fim de diminuir a sensibilidade e ampliar a faixa de trabalho em até 10 vezes.

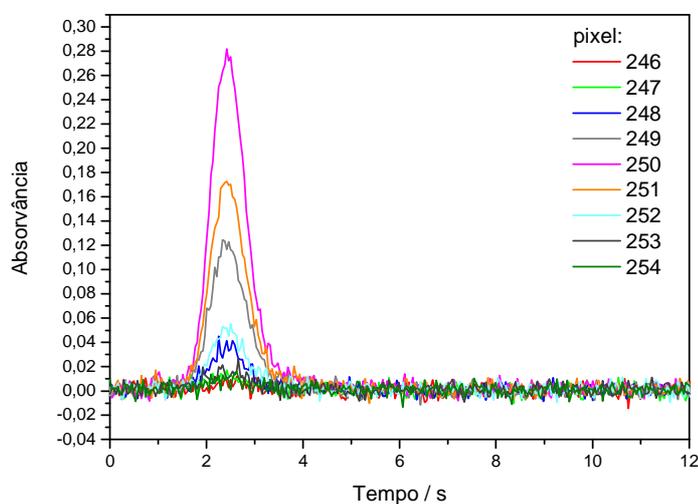


Figura 14. Sobreposição dos sinais transientes obtidos através dos pixels 246 a 254 do Co para a solução padrão aquosa, contendo 1000 pg de Co. Temperatura de pirólise de 1300 °C e temperatura de atomização de 2650 °C.

A Figura 15 apresenta o espectro tridimensional obtido para o óleo cru, NIST 1634c no ambiente espectral da linha do Co, em 240,725 nm, usando as condições otimizadas, nas temperaturas de pirólise de 1300 °C e de atomização de 2650 °C. Verifica-se que nessas condições e com a correção automática para eventos contínuos, o espectro não apresenta nenhum tipo de sobreposição.

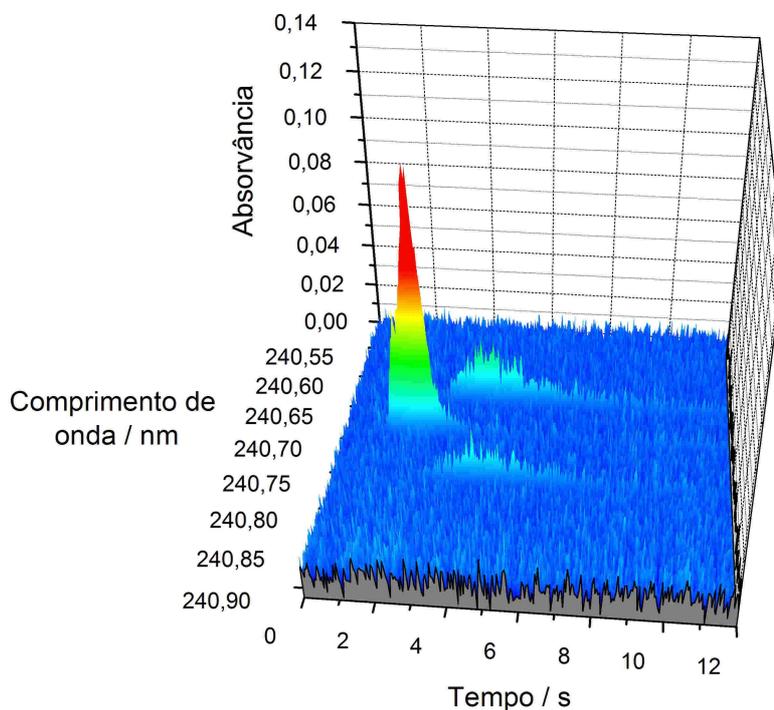


Figura 15. Espectro tridimensional obtido para a amostra de óleo cru, NIST 1634c, no ambiente espectral da linha do Co, em 240,725 nm. Temperatura de pirólise de 1300 °C e temperatura de atomização de 2650 °C.

4.2.4. Parâmetros de mérito

A Tabela 7 apresenta os parâmetros de mérito para a determinação simultânea de Co e V em amostras de óleo cru por HR-CS GF AAS. O limite de detecção foi calculado como três vezes o desvio padrão de dez leituras do branco dividido pela inclinação da curva de calibração, conforme já mencionado. Os limites de detecção obtidos para Co foram de 7 e 8 $\mu\text{g kg}^{-1}$ sem e com modificador, respectivamente; e V foram de 1,0 e 1,2 mg kg^{-1} sem e com modificador, respectivamente. Os limites de detecção são adequados para a determinação dos analitos em amostras de óleo cru. O limite de detecção obtido nas asas da linha do Co foi de 35 e 36 $\mu\text{g kg}^{-1}$, sem e com modificador, respectivamente. Os limites de quantificação encontrados para Co foram

de 24 e 28 $\mu\text{g kg}^{-1}$ e para V 3,4 a 4,2 mg kg^{-1} sem e com modificador, respectivamente. As massas características (m_0) obtidas foram de 7 e 7,2 pg para Co, e para V de 1,4 ng e 2,1 ng sem e com o uso de modificador, respectivamente. A literatura ¹¹ apresenta apenas o valor para linha principal do Co, 7 pg, sendo este valor comparável aos encontrados; sensibilidade aproximadamente seis vezes menor foi obtida quando foram utilizadas as asas da linha na quantificação do sinal.

As curvas de calibração foram obtidas simultaneamente para o Co e V, usando um branco e cinco soluções aquosas de calibração. Sendo que para o Co, a curva foi estabelecida num intervalo de concentração de 5,0 a 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ (50 a 300 pg) e quando utilizada as asas da linha o intervalo foi de 100 a 360 $\mu\text{g L}^{-1}$ (1000 a 3600 pg). E para V foi usado o intervalo de concentração de 5,0 a 20,0 mg L^{-1} (50 a 200 ng) em meio de HNO_3 0,5% v/v.

Tabela 7. Parâmetros de mérito para a determinação simultânea de Co (240,725 nm) e V (240,674 nm) por HR-CS GF AAS com introdução direta da amostra e calibração com padrões aquosos, (n=5).

Parâmetro	Co (CP±1)	Co (CP±3)	V
m ₀ sem mod	7 pg	40 pg	1,4 ng
m ₀ com mod	7,2 pg	44 pg	2,1 ng
Inclinação sem mod.	0,63 x 10 ⁻³ s pg ⁻¹	0,11 x 10 ⁻³ s pg ⁻¹	3,18 x 10 ⁻³ s ng ⁻¹
Inclinação com mod.	0,61 x 10 ⁻³ s pg ⁻¹	0,10 x 10 ⁻³ s pg ⁻¹	2,21 x 10 ⁻³ s ng ⁻¹
R sem mod	0,9965	0,9966	0,9996
R com mod	0,9998	0,9994	0,9985
LOD(3 σ) sem mod	7 µg kg ⁻¹ ^a	35 µg kg ⁻¹ ^b	1,0 mg kg ⁻¹ ^b
LOD(3 σ) com mod	8 µg kg ⁻¹ ^a	36 µg kg ⁻¹ ^b	1,2 mg kg ⁻¹ ^b
LOQ(10 σ) sem mod	24 µg kg ⁻¹ ^a	116 µg kg ⁻¹ ^b	3,4 mg kg ⁻¹ ^b
LOQ(10 σ) com mod	28 µg kg ⁻¹ ^a	120 µg kg ⁻¹ ^b	4,2 mg kg ⁻¹ ^b
%RSD	2-15	3-15	3-20

^a Valores obtidos para massa de 3,0 mg.

^b Valores obtidos para massa de 8,0 mg.

4.2.5. Resultados analíticos

Para confirmar a exatidão do método proposto foram analisados dois materiais de referência certificados de óleo cru residual, NIST 1634b e NIST 1634c. Os resultados foram obtidos sem e com o uso de modificador químico, e como mostra a Tabela 8, estão em concordância com os valores certificados de referência, com nível de confiança de 95%. Para a amostra NIST 1634c, estatisticamente, não houve diferença significativa nos resultados obtidos sem e com o uso de modificador para Co e V. *Lepri*

e colaboradores³⁰ determinaram a fração volátil de V na amostra NIST 1634c preparada como emulsão, encontrando-se o valor de $3,4 \pm 2,5 \mu\text{g g}^{-1}$. Uma possível explicação por não encontrar diferença significativa entre os valores com e sem modificador, seria que a matriz da amostra pode estar estabilizando a fração volátil, ou ainda como em análise direta a precisão obtida é pobre e uma pequena diferença na concentração não é observada. Para a amostra NIST 1634b, frações voláteis de ambos elementos foram detectadas, representando valores de 16% m/m para Co e 10% m/m para V, calculadas pela diferença entre a fração total, obtida com modificador e a fração estável, obtida sem modificador, como apresentado na Tabela 9.

Tabela 8. Resultados obtidos para a determinação simultânea de Co e V nos materiais de referência certificados de óleo cru por análise direta por HR-CS GF AAS, usando calibração contra padrões aquosos, (n=5).

Amostras	Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)			V ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Valor certificado	Valor encontrado ^a	Valor encontrado ^b	Valor certificado	Valor encontrado ^a	Valor encontrado ^b
NIST 1634b	0,32±0,04	0,27±0,02	0,32±0,02	55,4 ± 1,1	52,7±3,2	58,7± 3,8
NIST 1634c	0,151±0,005	0,142±0,01	0,151±0,012	28,19±0,40	30,8±2,0	30,7±2,7

^a Valores obtidos sem uso de modificador.

^b Valores obtidos com uso de 20 $\mu\text{g Pd}$ + 0,05% v/v Triton X-100.

O método proposto foi aplicado para análise de cinco amostras de óleo cru. Massas de amostra variando de 0,6 a 8,0 mg foram pesadas na plataforma SS. Como a concentração de Co nestas amostras é alta, exceto para a amostra Crudo Mediano-2, a determinação de Co foi realizada utilizando apenas as asas da linha. Os resultados foram obtidos sem e com uso de modificador. As concentrações totais obtidas variaram entre $0,242 \pm 0,020$ a $0,960 \pm 0,049 \mu\text{g g}^{-1}$ para Co e $< 3,9$ a $244,4 \pm 28,8 \mu\text{g g}^{-1}$ para V como mostra a Tabela 9. Foi possível verificar diferença significativa somente para a amostra Crudo Mediano-2, na determinação de fração volátil de Co e V, que foi cerca

de 19% m/m e 28% m/m, respectivamente. Na amostra Petróleo C, somente foi possível a determinação da fração volátil de V, cerca de 44% m/m. Para as outras amostras não foi encontrada diferença significativa, provavelmente porque apresentaram um caráter mais líquido, com menor viscosidade, indicando composições diferentes. A determinação de V na amostra OB-3 apresentou valor menor que o LOQ encontrado sem o uso de modificador químico. A amostra da Venezuela, Crudo Mediano-2, apresentou a maior concentração de V. A precisão do método foi expressa como desvio padrão relativo (%RSD), variando entre 2 a 15% para Co e de 3 a 20% para V, sendo aceitável para análise direta de amostras complexas.

Tabela 9. Resultados obtidos para a determinação simultânea de Co e V em amostras de óleo cru com análise direta da amostra por HR-CS GF AAS, usando calibração contra padrões aquosos, (n=5).

Amostras	Co ($\mu\text{g g}^{-1}$)			V ($\mu\text{g g}^{-1}$)		
	Total ^a	Estável	Volátil	Total ^a	Estável	Volátil
OB-3	0,63 ± 0,08	0,63 ± 0,03	n.d ^b	< 4,2	3,6 ± 0,5	n.d ^b
OB-11	0,96 ± 0,05	0,96 ± 0,13	n.d ^b	17,0 ± 4,1	16,0 ± 0,6	n.d ^b
OB-12	0,72 ± 0,08	0,72 ± 0,04	n.d ^b	11,6 ± 2,4	9,2 ± 0,7	n.d ^b
Petróleo C	0,72 ± 0,02	0,68 ± 0,04	n.d ^b	10,3 ± 1,4	5,8 ± 1,4	4,5 ± 2,8
Crudo M-2 ^c	0,24 ± 0,02	0,20 ± 0,01	0,05 ± 0,03	244 ± 29	176 ± 14	68 ± 43
NIST1634b	0,32 ± 0,02	0,27 ± 0,02	0,05 ± 0,04	58,7 ± 3,8	52,7 ± 3,2	6,0 ± 7,0

^a Com uso de 20 $\mu\text{g Pd}$ + 0,05% v/v Triton X-100.

^b n.d., não pode ser determinado, pois não apresentou diferença significativa entre os valores obtidos com e sem o uso de modificador de acordo com o intervalo de confiança.

^c Crudo Mediano-2

5. CONCLUSÕES

Os métodos propostos são caracterizados pela extrema simplicidade, como nenhuma preparação da amostra foi requerida, exceto para a homogeneização das amostras em banho ultrasônico por 10 min, e pela máxima sensibilidade, como nenhuma diluição da amostra está envolvida. O método também está em concordância com a Química Verde, já que nenhum reagente é usado exceto para a calibração com padrões aquosos. O presente trabalho também mostra que é possível a determinação simultânea de alguns analitos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite. A condição é que os analitos devem ter linhas de absorção no mesmo intervalo espectral. Nesta aplicação, as linhas principais do Cr e Co e as linhas secundárias do Fe e V estão no mesmo intervalo espectral, respectivamente, tornando possível a determinação simultânea em amostras de óleo cru com o uso da análise direta da amostra. Sendo o Fe e V elementos usualmente abundantes em amostras de óleo cru, foram determinados em presença de traços de Cr e Co, em linhas secundárias, e no caso do Co, adicionalmente, a sensibilidade foi reduzida medindo-se as asas da linha. Baixo limite de detecção foi encontrado para Cr e Co. Correção para eventos contínuos usando o programa computacional também foi efetiva para a determinação dos analitos em amostras complexas. A calibração pôde ser realizada usando padrões aquosos. Nenhum evento não-espectral foi detectado nas condições usadas, muito provavelmente devido às altas temperaturas de pirólise que puderam ser empregadas. O uso da solução 20 µg Pd e 0,05% Triton X-100 como modificador químico na determinação da fração volátil de Co e V foi eficiente para algumas amostras, o que sugere que estas possuem maiores quantidades das frações voláteis. Maior concentração de vanádio foi encontrada na amostra de origem venezuelana. Os métodos propostos são simples, rápidos e exatos, apesar da amostra viscosa ser complexa e de difícil manuseio.

6. REFERÊNCIAS

1. R. M. de Souza, ***Desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de elementos traço em amostras oleosas e pastosas por ICP-OES e ICP-MS***, Tese de doutorado, Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007.
2. E. Dalemont, ***O Petróleo***, Difusão Européia do livro, 2^a ed., São Paulo, SP, 1961.
3. W. Teixeira, M. C. M. de Toledo, T. R. Fairchild, F. Taioli, ***Decifrando a Terra***, Oficina de Textos, São Paulo, SP, 2000.
4. S. D. Killops, V. J. Killops, ***An introduction to organic geochemistry***, Longman Scientific & Technical, New York, USA, 1993.
5. J. G. Speight, ***The chemistry and technology of petroleum***, Marcel Dekker, Inc., 3^a ed., New York, USA, 1998.
6. C. Duyck, ***Determinação de elementos traço em petróleo bruto e suas frações por ICP-MS via ultra-sonificação em fase orgânica visando aplicações geoquímicas***, Tese de doutorado, Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2001.
7. C. Duyck, N. Mieceley, C. L. P. Silveira, R. Q. Aucélio, R. C. Campos, P. Grinberg, G. P. Brandão, ***The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry***, Spectrochimica Acta, Part B, 62, 2007, 939-951.
8. F. A. C. Amorim, B. Welz, A. C. S. Costa, F. G. Lepri, M. G. R. Vale, S. L. C. Ferreira, ***Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometry spectrometric techniques***, Review, Talanta, 72, 2007, 349-359.

9. M. A. Garwan, M. S. Musazay, G. W. Grime, ***μ -PIXE trace element analysis of crude oil***, Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, 130, 1997, 649-653.
10. A. Akinlua, T. R. Ajayi, B. B. Adeleke, ***Organic and inorganic geochemistry of northwestern Niger Delta oils***, Geochemical Journal, 41, 2007, 271-281.
11. B. Welz, M. Sperling, ***Atomic Absorption Spectrometry***, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
12. R. M. de Souza, ***Determinação de elementos refratários em óleo lubrificante usado e em óleo combustível por ICP-OES após emulsificação da amostra***, Dissertação de mestrado, Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, RJ, 2003.
13. M. F. Ali, S. Abbas, ***A review of methods for the demetallization of residual fuel oils, Review***, Fuel Processing Technology, 87, 2006, 573-584.
14. C. Duyck, N. Miekeley, C. L. P. da Silveira, P. Szatmari, ***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, 57, 2002, 1979-1990.
15. H. M. Al-Swaidan, ***The determination of lead, nickel and vanadium in Saudi Arabian Crude oil by sequential injection analysis/ inductively-coupled plasma mass spectrometry***, Talanta, 43, 1996, 1313-1319.
16. R. M. Souza, A. L. S. Meliande, C. L. P. da Silveira, R. Q. Aucélio, ***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, 82, 2006, 137-141.

17. ***Monitoramento ambiental da atividade de produção de petróleo na bacia de campos. Etapa de pré-monitoramento – Relatório final***, Petróleo Brasileiro S.A., Petrobrás, Rio de Janeiro, 2001.

18. I. T. Gabardo, ***Caracterização química e toxicológica da água produzida descartada em plataformas de óleo e gás na costa brasileira e seu comportamento dispersivo no mar***, Tese de doutorado, Departamento de química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, RN, 2007.

19. S. D. Olsen, R. H. Filby, T. Brekke, G. H. Isaksen, ***Determination of trace elements in petroleum exploration samples by inductively coupled plasma mass spectrometry and instrumental neutron activation analysis***, Analyst, 120, 1995, 1379-1390.

20. T. Wondimu, W. Goessler, K. J. Irgolic, ***Microwave digestion of “residual fuel oil” (NIST SRM 1634b) for the determination of trace metals by inductively coupled plasma-mass spectrometry***, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 367, 2000, 35-42.

21. R. Q. Aucélio, A. J. Curtius, ***Comparative study of electrothermal atomic absorption spectrometric methods for the determination of silver in used lubricating oils***, Analyst, 125, 2000, 1673-1679.

22. R. E. Santelli, M. A. Bezerra, A. S. Freire, E. P. Oliveira, M. F. B. Carvalho, ***Non-volatile vanadium determination in petroleum condensate, diesel and gasoline prepared as detergent emulsions using GF AAS***, Fuel, 87, 2008, 1617-1622.

23. A. Akinlua, N. Torto, T. R. Ajayi, ***Determination of rare earth elements in Niger Delta crude oils by inductively coupled plasma-mass spectrometry***, Fuel, 87, 2008, 1469-1477.
24. N. H. Bings, ***Direct determination of metals in lubricating oils by laser ablation coupled to inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry***, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 17, 2002, 759-767.
25. M. Turunen, S. Peraniemi, M. Ahlgren, H. Westerholm, ***Determination of trace elements in heavy oil samples by graphite furnace and cold vapour atomic absorption spectrometry after acid digestion***, Analytica Chimica Acta, 311, 1995, 85-91.
26. E. S. Chaves, F. G. Lepri, J. S. A. Silva, D. P. C. de Quadros, T. D. Saint'Pierre and A. J. Curtius, ***Determination of Co, Cu, Fe, Mn, Ni and V in diesel and biodiesel samples by ETV-ICP-MS***, Journal of Environmental Monitoring, 10, 2008, 1211-1216.
27. E. S. Chaves, ***Determinação de elementos traço em diesel e biodiesel por espectrometria de emissão atômica em chama e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica***, Dissertação de mestrado, Departamento de química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, SC, 2008.
28. J. L. Burguera, R. A. Salager, M. Burguera, J. L. Salager, C. Rondón, P. Carrero, M. Galignami, M. R. Brunetto, M. Briceno, ***On-line emulsification of lubricating oils in a flow-injection system for chromium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry***, Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 15, 2000, 549-555.

29. E. S. Chaves, T. D. Saint’Pierre, E. J. Santos, L. Tormen, V. L. A. F. Bascuñan and A. J. Curtius, ***Determination of Na and K in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry and microemulsion sample preparation***, Journal of the Brazilian Chemical Society, 19, 2008, 856-861.
30. F. G. Lepri, B. Welz, D. L. G. Borges, A. F. Silva, M. G. R. Vale, U. Heitmann, ***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, 558, 2006, 195-200.
31. M. M. Silva, I. C. F. Damin, M. G. R. Vale, B. Welz, ***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, 71, 2007, 1877-1885.
32. M. G. R. Vale, M. M. Silva, I. C. F. Damin, P. J. Sanches Filho, B. Welz, ***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, 74, 2008, 1385-1391.
33. M. V. Fariñas, J. B. García, S. G. Martín, R. P. Crecente, C. H. Latorre, ***Direct determination of cadmium in Orujo spirit samples by electrothermal atomic absorption spectrometry: Comparative study of different chemical modifiers*** Analytica Chimica Acta, 591, 2007, 231-238.
34. G. P. Brandão, R. C. Campos, E. V. R. Castro; H. C. Jesus, ***Direct determination of nickel in petroleum by solid sampling–graphite furnace atomic absorption spectrometry***, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 386, 2006, 2249-2253.

35. G. P. Brandão, R. C. Campos, E. V. R. Castro, H. C. Jesus, ***Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry***, Spectrochimica Acta Part B, 62, 2007, 962-969.
36. M. G. R. Vale, I. C. F. Damin, A. Klassen, M. M. Silva, B. Welz, A. F. Silva, F. G. Lepri, D. L. G. Borges and U. Heitmann, ***Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry***, Microchemical Journal, 77, 2004, 131-140.
37. M. G. R. Vale, N. Oleszczuk, W. N. L. Santos, ***Current status of direct solid sampling for electrothermal atomic absorption spectrometry – A Critical review of the development between 1995 and 2005***, Applied Spectroscopy Reviews, 41, 2006, 377- 400.
38. J. B. Manley, P. T. Anastas, B. W. Cue Jr., ***Frontiers in Green Chemistry: meeting the grand challenges for sustainability in R&D and manufacturing***, Journal of Cleaner Production, 16, 2008, 743-750.
39. S. Armenta, S. Garrigues, M. de la Guardiã, ***Green Analytical Chemistry***, Trends in Analytical Chemistry, 27, 2008, 497-511.
40. D. L. G. Borges, A. J. Curtius, B. Welz, U. Heitmann, ***Fundamentos da Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua***, Analytica, 18, 2005, 58-67.
41. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, ***High-Resolution continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – The better way to do atomic absorption spectrometry***, Wiley-VCH, Weinheim, 2005, 77-88.

42. B. Welz, M. G. R. Vale, D. L. G. Borges, U. Heitmann, ***Progress in direct solid sampling analysis using line source and high-resolution continuum source Electrothermal atomic absorption spectrometry***, Analytical and Bioanalytical Chemistry, 389, 2007, 2085-2095.
43. U. Heitmann, M. Schütz, H. Becker-Ross, S. Florek, ***Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array***, Spectrochimica Acta Part B, 51, 1996, 1095-1105.
44. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, ***High-resolution continuum source AAS***, Wiley-VCH, Weinheim, 2005.
45. H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, R. Weisse, ***Influence of spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS***, Fresenius Journal of Analytical Chemistry, 355, 1996, 300-303.
46. H. Becker-Ross, S. V. Florek, ***Echelle spectrometers and charge-coupled devices***, Spectrochimica Acta Part B, 52, 1997, 1367-1375.
47. B. Welz, M. G. R. Vale, M. M. Silva, H. Becker-Ross, M. Huang, S. Florek, U. Heitmann, ***Investigation of interferences in the determination of thallium in marine sediment reference materials using high resolution continuum-source atomic absorption spectrometry and electrothermal atomization***, Spectrochimica Acta Part B, 57, 2002, 1043-1055.
48. L. M. G. dos Santos, R. G. O. Araújo, B. Welz, S. do C. Jacob, M. G. R. Vale, H. Becker-Ross, ***Simultaneous determination of Cr and Fe in grain products using direct solid sampling and high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry***, Talanta, *In Press*.

-
49. U. Heitmann, B. Welz, D. L. G. Borges, F. G. Lepri, ***Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry***, Spectrochimica Acta Part B, 62, 2007, 1222-1230.
50. U. Kurfürst, ***General aspects of the graphite furnace solid sampling method. Solid sample analysis***, Springer, Berlin, Heidelberg, New York, 1998.
51. T. Wondimu, ***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, 14, 2000.

7. ANEXOS

Artigo publicado