

# 1 Introdução

## 1.1. O petróleo e seus derivados

O termo petróleo teve origem do latim: *petrus* (rocha) e *oleum* (óleo). Ele é usado para descrever uma larga faixa de hidrocarbonetos encontrados sob formas gasosas, líquidas ou sólidas em fraturas, geralmente, de rochas sedimentares, abaixo da superfície da terra. As duas formas mais comuns são óleo cru e gás natural. Comumente, petróleo designa apenas óleo cru, e não se refere ao gás natural [1].

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável, geralmente menos densa que a água, de cheiro característico e de coloração variando desde o castanho claro até o preto. Sua composição é uma complexa mistura que contém de 50 a 95% de hidrocarbonetos (parafínicos, cicloparafínicos ou naftênicos e aromáticos). Na Tabela 1 estão apresentadas as principais classes de hidrocarbonetos contidas no petróleo, bem como suas faixas de concentração. No petróleo estão presentes, ainda, em proporções menores, substâncias contendo enxofre, nitrogênio e alguns metais. A composição elementar típica do petróleo está apresentada na Tabela 2 [1,2,3].

Tabela 1: Classes de hidrocarbonetos presentes no petróleo

| Classes                | Faixa de concentração (%) |
|------------------------|---------------------------|
| Parafinas              | 15 – 60                   |
| Naftenos               | 30 – 60                   |
| Substâncias aromáticas | 3 – 30                    |
| Asfaltenos             | Resto                     |

Tabela 2: Composição química elementar típica do petróleo

| <b>Elemento</b>              | <b>Faixa de concentração (%)</b> |
|------------------------------|----------------------------------|
| Carbono                      | 84 – 87                          |
| Hidrogênio                   | 11 – 14                          |
| Enxofre                      | 0,06 – 2                         |
| Nitrogênio                   | 0,1 – 2                          |
| Oxigênio                     | 0,1 – 2                          |
| Metais (Ni ,V, Fe, Cu, etc.) | Traços (< 0,1)                   |

A formação do petróleo ocorre no subsolo, pelo depósito de detritos de erosão, de sais minerais e de organismos animais e vegetais mortos, que sofrem transformações físicas e químicas ao longo de milhões de anos. Nos depósitos encontram-se também água salgada ou doce e uma mistura de gases responsáveis pela pressão que provoca a ascensão do petróleo através de poços perfurados para sua extração [2].

Outrora utilizado somente para fazer argamassa, para vedação ou por suas importantes propriedades lubrificantes e medicinais, o petróleo não era um produto industrial até meados do século XIX, quando seu uso como combustível para iluminação justificou o investimento em pesquisa de novas jazidas. Ao longo do século XX, porém, a importância do produto cresceu tanto que sua participação no atendimento das necessidades mundiais de energia passou de 3,7% em 1900 para cerca de 50% no fim do século.

Embora de pouca utilização em estado natural, o petróleo, quando refinado, fornece combustíveis, lubrificantes, solventes, material de pavimentação e muitos outros produtos. Seus subprodutos, como a nafta, são também utilizados para a fabricação de tecidos sintéticos, borracha sintética, sabões, detergentes, tintas, plásticos, medicamentos, inseticidas, fertilizantes etc. O petróleo é hoje o mais importante produto de todo o comércio internacional.

Industrialmente, o petróleo é fracionado em colunas de destilação, em diferentes faixas de temperatura [1]. As frações são usualmente redestiladas, podendo ser submetidas a outros tratamentos para remover enxofre e outras impurezas. Dentre as frações de petróleo, destacam-se, pela sua extensa aplicação, a gasolina, o querosene, a nafta e o diesel. A Figura 1 apresenta uma torre de

destilação, mostrando as frações de maior interesse e as temperaturas de corte para essas frações.

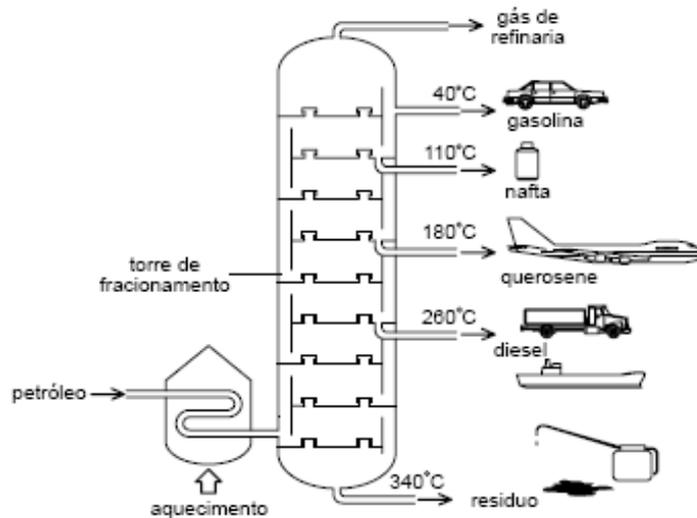


Figura 1: Torre de destilação simplificada.

A quantidade de cada fração obtida durante o refino varia de acordo com a composição do petróleo. Em média, as frações comumente presentes no petróleo [1-4] estão contidas na Tabela 3.

Tabela 3: Concentração média de cada fração produzida no refino do petróleo

| Fração             | Concentração (%) |
|--------------------|------------------|
| Gasolina           | 16 - 46          |
| Diesel             | 27 - 37          |
| Querosene          | 5 - 11           |
| Coque              | ~ 5              |
| Gases liquefeitos  | 4 - 8            |
| Naftas e solventes | ~ 11             |
| Lubrificantes      | ~ 1              |
| Óleo combustível   | 8-16             |

### 1.1.1. Gasolina

A gasolina é formada, principalmente, por hidrocarbonetos na faixa  $C_4-C_{10}$  e é caracterizada por sua octanagem. Segundo uma escala arbitrária, o número de octanos igual a zero é atribuído à presença, no combustível, somente do n-heptano, causador de intensa pré-ignição nos motores; sua octanagem é considerada igual a 100 se somente contiver o 2,2,4-trimetilpentano, que causa pouca ignição. O aumento da octanagem pode ser obtido pela adição de etanol, metanol e outros compostos chamados aditivos, como o tetraetilchumbo (cujo uso está proibido devido a sua toxicidade) e o tricarbonil metilciclopentadienil manganês (MMT) [4,5]. As gasolinas comuns e aditivadas diferem entre si apenas pela presença de um aditivo, do tipo "detergente dispersante", que tem a função de manter limpo todo o sistema por onde passa a gasolina. Este "detergente dispersante" é utilizado porque as gasolinas sofrem um processo de oxidação natural, o que leva à formação de uma goma que lentamente se deposita no sistema de alimentação do veículo. O acúmulo dessa goma acarreta aumento do consumo de combustível e mau desempenho do motor, podendo causar falhas em seu funcionamento, como entupimento dos bicos injetores, travamento da borboleta do carburador, etc [6]. Esse processo de oxidação natural da gasolina é catalisado pela presença de alguns metais. Assim, é necessário determinar o teor de metais dos combustíveis, para controlar a estabilidade, os efeitos corrosivos, a qualidade dos gases emitidos pelos veículos, assim como o teor de goma [4,5].

### 1.1.2. Nafta

Nafta ( $C_5-C_9$ ) é o termo usado na indústria de refino de petróleo para designar a fração líquida obtida nas unidades de destilação à pressão atmosférica. A faixa de temperatura de destilação desse líquido difere a nafta leve (35 a 90°C) da nafta pesada (80 a 200°C). Ela também é obtida de outras unidades do processo de refino, como a de craqueamento catalítico e hidrocraqueamento. Sua composição depende da composição do petróleo e da unidade de origem. A nafta obtida pela destilação à pressão atmosférica é caracterizada pela ausência de olefinas. São constituídas principalmente por compostos parafínicos ramificados e

alifáticos, naftênicos e aromáticos. A nafta obtida em unidades de craqueamento geralmente contém quantidade de compostos olefínicos, parafínicos ramificados e a maioria de aromáticos. O principal uso da nafta na indústria do petróleo é a produção de gasolina; porém, ela também é importante matéria-prima para a obtenção de hidrocarbonetos intermediários na indústria petroquímica para a produção de plásticos, tecidos sintéticos, borracha sintética, sabões, detergentes, tintas, medicamentos, cosméticos, inseticidas, fertilizantes etc [6,7,8]. As naftas são usualmente límpidas e incolores, solúveis em solventes orgânicos, exceto álcoois, nos quais algumas são parcialmente solúveis.

### **1.1.3. Querosene**

Querosene é uma fração destilada mais pesada que a nafta e é obtida normalmente pela destilação do petróleo a uma pressão inferior à atmosférica. Pode também ser obtida como um produto das unidades de craqueamento catalítico e térmico ou hidrocraqueamento. Os principais constituintes do querosene são compostos parafínicos, naftênicos e aromáticos ( $C_{10}$ - $C_{15}$ ). O seu uso na indústria do petróleo é direcionado para a obtenção de combustíveis de aviação e combustíveis de aquecimento; já na petroquímica, tem grande importância na obtenção de hidrocarbonetos intermediários, principalmente para a produção de detergentes biodegradáveis [4,5].

### **1.1.4. Diesel**

O diesel é composto de frações mais pesadas do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos, sendo formado principalmente por compostos de carbono, hidrogênio e, em baixas concentrações, por enxofre. É menos volátil que a gasolina, inflamável, medianamente tóxico, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico [5]. É utilizado em motores de combustão interna com ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo).

A qualidade de ignição do diesel pode ser medida pelo seu número de cetano (NC) ou calculado pelo índice de cetano (IC). O número de cetano é obtido através de um ensaio padronizado do combustível em um motor mono-cilíndrico, onde se compara o seu atraso de ignição em relação a um combustível padrão com número de cetano conhecido. O combustível padrão é uma mistura equivalente de n-hexadecano ou cetano (NC = 100) e alfametilnaftaleno (NC = 0). Portanto um combustível com NC = 45, tem a mesma qualidade de ignição que uma mistura dos padrões acima contendo 45% de cetano. O índice de cetano é calculado através das correlações baseadas em propriedades físicas do combustível rotineiramente determinadas. Esse índice é função do ponto de destilação médio (T 50%) e da densidade, apresentando boa correlação com o número de cetano. O número de cetano adequado para motores diesel, em geral situa-se na faixa de 40 a 60. Valores inferiores a 40 podem causar fumaça na descarga, com aumento de consumo, perda de potência, aumento de ruído (batida). Por outro lado, se o diesel proporciona que o motor arranque com facilidade e opere satisfatoriamente, tanto em marcha lenta quanto com carga total, não se verificará ganhos significativos com o aumento do número de cetano, podendo-se até piorar o desempenho para valores muito altos [9].

#### **1.1.5. Outros derivados**

Além dessas frações principais, obtêm-se também óleos lubrificantes, óleos combustíveis, coque, asfalto, gás liquefeito de petróleo (GLP), dentre outros.

A classe dos óleos lubrificantes é constituída de óleos e de alguns aditivos. Os óleos adequados para função de lubrificantes geralmente são óleos sintéticos, ou minerais, que substituíram os óleos animais e vegetais. Os aditivos são substâncias organometálicas, como dietilcarbamatos e sulfonatos, que possuem funções diversas, tais como de antioxidantes, dispersantes, inibidores de corrosão, agentes emulsificantes e antiespumantes.

O óleo combustível é uma fração do petróleo mais pesada que o querosene e pode ser obtida pela destilação atmosférica, destilação à vácuo e a partir das unidades de craqueamento e hidrocraqueamento. Sua composição depende da composição do petróleo e da unidade de origem, porém é normalmente rico em

compostos aromáticos. Sua principal aplicação na indústria do petróleo é como combustível para motores a diesel; já na petroquímica, tem grande importância na produção de hidrocarbonetos intermediários, como olefinas leves, e GLP. Há também um óleo combustível residual que é conhecido como resíduo das unidades de destilação atmosférica. Sua composição é mais complexa que os óleos combustíveis. A maior parte dos compostos aromáticos polinucleares, asfaltenos e metais pesados encontrados no petróleo ficam concentrados neste resíduo. Sua utilização fica um pouco restrita à geração de força pela queima em fornos industriais. Dependendo da concentração de metais pesados, pode ser utilizado nas unidades de craqueamento catalítico e térmico da indústria petroquímica [7,8].

## 1.2.

### Metais em petróleo e seus derivados

#### 1.2.1.

##### Metais em petróleo

Embora o petróleo seja constituído predominantemente de hidrocarbonetos, encontram-se também presentes um grande número de compostos inorgânicos (contendo enxofre, nitrogênio, oxigênio, metais...) em concentrações traço, podendo variar na faixa de dezenas de partes por bilhão (ppb) até centenas de partes por milhão (ppm). O conteúdo de elementos traço no petróleo é de grande interesse, devido seu potencial de contaminação do meio ambiente e de interferência durante o processo de refino. Os riscos ambientais dependem da toxicidade e da concentração de cada metal no petróleo, bem como a interferência durante o refino depende do metal e de sua concentração. Dentre os metais no petróleo, predominam o V ( $\sim 1000 \mu\text{g g}^{-1}$ ), o Ni ( $\sim 100 \mu\text{g g}^{-1}$ ) e o Fe ( $\sim 10 \mu\text{g g}^{-1}$ ), embora muitos outros, como Pb, Hg, Cu, Zn, possam ser encontrados em níveis menores. Eles podem estar associados à água presente no petróleo ou à fração orgânica, complexados em anéis porfirínicos [10].

Os metais contidos no petróleo podem entrar no ambiente através da combustão de produtos do refino ou por derramamentos acidentais. Um número considerável de derramamentos de petróleo ocorre a cada ano. Visto que a maioria

dos processos de remediação são direcionados à limpeza e degradação dos constituintes orgânicos, os metais pesados podem permanecer por um período de tempo indefinido no local do acidente ou nas suas proximidades.

O conteúdo de elementos traço no petróleo é uma característica da localização geográfica de onde o petróleo foi extraído. As concentrações de alguns metais, como Ni e V fornecem, juntas, informação sobre a origem do petróleo, e se encontram em nível de  $\mu\text{g g}^{-1}$ . A exploração e desenvolvimento de novas fontes de petróleo está sendo dirigida pelo preço comercial e pela estabilidade política das regiões de fornecimento do petróleo no mundo. Todos esses fatores estão ligados a necessidade de caracterização do petróleo em relação ao conteúdo metálico. A origem desses elementos metálicos é principalmente a formação do petróleo, porém pode também haver agregação durante o procedimento de extração, transporte e armazenamento.

A presença de alguns desses metais em altas concentrações pode causar a corrosão das caldeiras, envenenamento dos catalisadores para o processo de refino (devido à desativação de componentes ativos dos catalisadores, principalmente metais nobres), ou levar a reações indesejadas durante o processo de refino [11,12].

### **1.2.2. Metais em derivados de petróleo**

Os metais presentes nos derivados são oriundos do próprio petróleo, do processo de produção (contaminação pelas paredes da torre de destilação, pelos líquidos congelantes usados nas máquinas, etc.), da estocagem e do manuseio (recipientes de armazenamento, pelo ar, etc.) ou da adição com propósito específico (catalisadores, anticorrosivos ou dispersantes).

Quando não adicionados com um propósito específico, como o caso do Ba, Ca e outros elementos [13] que atuam como catalisadores, anticorrosivos ou dispersantes, a presença de metais nos refinados pode causar efeitos nocivos. Sabe-se que alguns metais catalisam reações oxidativas em misturas de hidrocarbonetos, degradando sua estabilidade térmica e prejudicando seu uso como combustível. Apenas baixas concentrações destes metais podem ser toleradas antes que a estabilidade do combustível seja degradada em uma extensão

indesejável [14,15,16]. Metais como Cu, Fe, Ni e Pb dificultam o armazenamento dos produtos, causando a formação de gomas e grumos no interior dos recipientes, além de poderem causar o envenenamento de catalisadores e corrosão [5,17,18,19]. Assim, a determinação de traços de metais em produtos derivados do petróleo é um problema substancial em relação à sua utilização.

Outra questão importante diz respeito ao lançamento de metais ou seus compostos no ambiente pelo uso dos derivados do petróleo como combustível. As emissões antropogênicas para a atmosfera de metais como Hg, Pb, Mn e Cd superam as emissões naturais, e tem sua principal origem na queima de combustíveis fósseis. A queima de carvão responde pela maior parte desses lançamentos nos países do hemisfério norte, e por isso a maioria dos estudos está a ele relacionada. Entretanto, a queima de combustíveis derivados do petróleo também pode ter um impacto significativo, em especial em áreas de grande intensidade de seu uso, devendo este impacto ser avaliado [20].

### **1.3.**

#### **Métodos espectrométricos para a determinação de elementos traço em petróleo e seus derivados**

##### **1.3.1.**

##### **Métodos de determinação de elementos traço em petróleo**

O petróleo, como dito anteriormente, é uma matriz complexa, de viscosidade variada, e apresenta-se geralmente com mistura de fases (orgânicos, água e material particulado), tornando mais complicada sua análise. A determinação de metais em petróleo por métodos espectrométricos exige muitos estudos em busca dos melhores parâmetros experimentais [21], bem como a melhor preparação da amostra antes das determinações. Metodologias que utilizam decomposição como pré-tratamento das amostras podem levar a perda ou contaminação durante os procedimentos de solubilização [22,23,24]. Apesar desses problemas poderem ser contornados pela decomposição em recipientes fechados, de alta pressão, em sistemas de aquecimento convencional, ou assistidos por microondas, esses métodos tendem a apresentar baixa reprodutibilidade dos resultados, quando comparados a diluição simples com solventes orgânicos e a

métodos baseados na formação de microemulsão. Além disso, caso a geração de aerossol seja necessária, pode ser afetada pelas altas quantidades de sais que causam a obstrução do orifício do nebulizador ou do amostrador na espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). Dessolvatação incompleta e altas concentrações de ácido resultam numa baixa eficiência de transporte dos analitos para o plasma e reduz a produção de íons [25].

A solubilização de petróleo em solvente orgânico é um dos procedimentos de preparação de amostra mais usados nas determinações de metais por ICP [26-30], devido sua rapidez e praticidade. Porém, no caso do ICP-MS, os petróleos de alta viscosidade e as frações pesadas são difíceis de serem assim trabalhados, devido a problemas no nebulizador durante a formação do aerossol, da deposição de carbono e das diferenças na eficiência de transporte entre padrões e amostras [27,31,32,33]. Interferências devidas a diferenças na eficiência de transporte podem ser evitadas ou minimizadas utilizando-se a introdução da amostra por vaporização eletrotérmica (ETV), geralmente acoplada ao ICP-MS (ETV-ICP-MS) [34]. Entretanto, outras interferências de transporte do aerossol formado no vaporizador podem surgir, e o caráter multielementar da técnica é perdido. Para minimizar a deposição de carbono, foi adotada a adição concomitante de oxigênio ao plasma, porém novas interferências podem aparecer devido à sua presença. [35]. Além desses problemas, deve-se considerar a questão da estabilidade dos elementos traço em meios orgânicos [36-43].

Além da escolha da técnica adequada de pré-tratamento e introdução da amostra, deve-se escolher o melhor método de calibração. Curvas de calibração múltiplas são frequentemente empregadas nas técnicas multielementares, como ICP OES e ICP-MS, podendo cobrir a ampla faixa de concentrações dos metais no petróleo, que varia de poucos  $\text{ng g}^{-1}$  a centenas de  $\mu\text{g g}^{-1}$  [22,44,45]. A padronização interna é utilizada não somente para correção da flutuação instrumental, como também para compensar as diferenças de certas propriedades entre o branco, os padrões de calibração e as amostras. Para algumas matrizes mais complexas, quando analisadas por essas técnicas, a calibração por adição de analito pode ser o único método que gera resultados exatos e precisos [26].

Interferências espectrais durante análises de amostras orgânicas pelas técnicas de ICP podem ocorrer, requerendo o uso de comprimentos de onda alternativos ou de isótopos de menor abundância [31,46,47]. As interferências

espectrais de argônio e carbono são menos críticas em ICP OES, por poderem ser minimizadas ou evitadas pela seleção de linhas apropriadas e/ou da altura de observação [46]. Entretanto, a ICP OES apresenta limites de detecção na faixa do  $\mu\text{g g}^{-1}$  para a maioria dos elementos, o que restringe sua aplicação em muitos casos [48,49].

Além da diluição em solventes orgânicos, a formação de emulsão tem sido sugerida para a introdução de amostras orgânicas nos equipamentos de plasma, por diminuir a carga orgânica e permitir a determinação dos metais na fase orgânica utilizando padrões aquosos inorgânicos. Porém, na análise de petróleo, foi observada uma queda de sinal do padrão interno de 50% [50]. Essa queda pode ser minimizada pela formação de microemulsões sem detergente para a determinação de metais em petróleo por ICP OES, usando solução aquosa ácida para a estabilização do elemento e propan-1-ol como co-solvente e, com adição de oxigênio ao plasma, melhores resultados puderam ser obtidos [40].

A técnica de espectrometria de absorção atômica (AAS), devido à sua natureza, está associada à boa seletividade. O método da espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) é bem estabelecido e acessível, além de ser menos propenso a interferências em comparação com outras técnicas espectrométricas. Apesar dos métodos AAS, até o momento, serem vistos como monoelementares, o surgimento de instrumentos de F AAS com fonte contínua [51] torna possível análises seqüenciais, similares àquelas realizadas em equipamentos de ICP OES seqüencial. Todavia, os limites de detecção para uma série de elementos são ainda pobres para muitas análises do petróleo. Além disso, apesar das temperaturas das chamas usadas no F AAS serem suficientemente altas, garantindo completa atomização da maioria dos elementos, diferentes respostas para diferentes espécies de um mesmo elemento podem ser observadas nas análises de amostras orgânicas, como o petróleo dissolvido em solventes orgânicos. Assim, deve-se ter um cuidado no controle das condições de atomização (chama) e de introdução da amostra, se for escolhido trabalhar sem a prévia mineralização da amostra.

Em relação às análises de petróleo por F AAS, a diluição em solvente apropriado aparece como uma técnica rápida e simples de preparação da amostra. Neste caso, deve-se atentar para a estabilidade do analito, para que a solução produzida seja homogênea e estável com o tempo e que o solvente utilizado seja

de baixa toxidez. Além disso, a calibração por adição de analito com padrões organometálicos é às vezes indicada para melhor exatidão [52,53,54].

Os métodos de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica em forno de grafite (GF AAS) e geração de vapor químico (CVG) superam as limitações de sensibilidade do F AAS. Entretanto, enquanto que para o método de CVG as amostras normalmente precisam ser levadas para meio aquoso, depois de sua mineralização ou extração [55,56], o método GF AAS tem um grande potencial de permitir a análise das amostras com um mínimo pré-tratamento ou até mesmo de forma direta, sem pré-tratamento. Para tanto, é necessário apenas otimizar as condições de operação do forno. A operação dentro dos parâmetros STPF (Stabilized Temperature Platform Furnace), especialmente com o uso de atomizadores de grafite com aquecimento transversal (THGA), é recomendada de modo a minimizar as chances de interferências e reduzir o resíduo no forno.

Assim, a GF AAS, associada à diluição da amostra por solvente surge como uma alternativa natural para determinação de elementos traço em petróleo. As principais vantagens deste método são sua alta sensibilidade e, naturalmente, a mínima necessidade de pré-tratamento da amostra [37,57,58]. Devido às altas temperaturas durante a etapa de pirólise, a maior parte da matriz é eliminada, diminuindo potencialmente sua interferência. Além disso, geralmente o analito é levado a uma mesma forma química, evitando que haja diferença de sensibilidade devido a compostos diferentes do analito em questão, o que pode ocorrer, por exemplo, na F AAS. Porém, vários estudos demonstraram problemas de estabilidade do analito em meio orgânico, quando presentes na faixa do  $\mu\text{g L}^{-1}$  [36-43], assim como verificou-se que pode haver perdas de analito já em temperaturas bem baixas durante a pirólise, devido à presença de espécies voláteis, mesmo para elementos, em princípio não voláteis, indicando ser necessário o uso de modificadores de matriz para evitar tais perdas [59].

O uso de emulsões surgiu para minimizar os problemas da diluição com solventes orgânicos. A sua vantagem quando associado à F AAS é devida à menor quantidade de solvente orgânico que chega à chama; já em relação ao GF AAS, o uso de modificadores de matriz em solução aquosa é facilitado. Porém, apesar da emulsificação permitir o uso de padrões inorgânicos para a calibração, é um processo de diluição que geralmente requer demanda de tempo em banho

ultrassônico e a estabilidade física do sistema é relativamente curta, sendo necessário que haja homogeneização imediatamente antes da introdução da amostra no equipamento, o que, na maioria dos casos, significa que o uso pleno do amostrador automático não é possível, até porque amostradores automáticos aos quais se agregam sondas ultrassônicas estão comercialmente descontinuados [60].

Um modo de se contornar os problemas de estabilidade dos analitos e do meio é a formação de microemulsões, que será abordada em mais detalhe na seção 1.4. Microemulsões são formadas espontânea e imediatamente, e apresentam estabilidade física indefinida. Acidificando-se a fase aquosa, é possível verificar sua estabilidade quanto ao conteúdo de elementos traço por semanas. Além disso, sua utilização permite a calibração utilizando soluções padrão inorgânicas, bem como o uso de modificadores inorgânicos também em meio aquoso [59]. Entretanto, no caso do petróleo, especialmente quando se trata de amostras altamente viscosas, a formação de microemulsões requer uma alta diluição prévia da amostra, comprometendo o limite de detecção do procedimento analítico total e aumentando as incertezas do método. Neste caso, uma alternativa que propusemos é a introdução direta da amostra de petróleo no forno de grafite, sendo um dos objetivos do presente trabalho. Para tanto, utilizamos um acessório construído inicialmente para análises de sólidos acoplado ao equipamento de GF AAS. Este método permite não só a análise de amostras sólidas [61-69], como também pode ser usado para a análise de líquidos viscosos [70], porém ainda não está sendo utilizado para análises em amostras de petróleo. Para materiais sólidos, este método possui limitações relacionadas à homogeneidade da amostra, devido às pequenas massas utilizadas, o que não é o caso de amostras líquidas, mesmo que altamente viscosas. A principal vantagem deste método proposto é que as amostras de petróleo não precisam sofrer qualquer tipo de pré-tratamento químico e/ou físico, eliminando riscos de perdas ou contaminação durante esta etapa e diminuindo custos e tempo de análise.

### 1.3.2. Métodos de determinação de elementos traço em derivados do petróleo

Elementos traço em derivados de petróleo vêm sendo determinados por várias técnicas analíticas. As técnicas de espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) permitem o manuseio direto de misturas de hidrocarbonetos [28,47,71,72]. Problemas de formação de resíduos de carbono e das diferenças de comportamentos das soluções orgânicas em relação às soluções aquosas foram reduzidos pela adição de oxigênio no gás carreador [28,47] ou utilizando emulsões [71,72,73]. Porém, a técnica ICP-MS, apesar de ser multielementar e apresentar alta sensibilidade, é ainda relativamente cara, enquanto que a técnica de ICP-OES é mais acessível, mas não apresenta sensibilidade necessária em muitas situações. Geração de hidretos seguida por uma técnica de espectrometria atômica também pode ser usada para elementos formadores de hidretos, mas geralmente só após mineralização da amostra [74,75].

A espectrometria de absorção atômica (AAS) tem sido a técnica mais utilizada na determinação de metais em derivados do petróleo, com o intuito de controlar o uso de aditivos ou impurezas metálicas existentes. Versatilidade, com respeito ao número de elementos e matrizes, sensibilidade, seletividade e baixo custo, fazem da AAS uma técnica bastante adequada. Entretanto, na absorção atômica com chama, a introdução direta de certas soluções orgânicas torna a chama excessivamente redutora e, como solução, a diluição da amostra em um solvente adequado tem sido utilizada [76,77]. Uma alternativa é a formação de emulsões, geralmente uma emulsão óleo em água, com um agente emulsificante adequado [59,60,75,78-81]. A extração ou mineralização da amostra, seguida da determinação final em meio aquoso também tem sido sugerida [82-86]. A análise feita após mineralização da amostra elimina completamente o problema da forma em que o elemento de interesse se encontra, visto que todos os derivados organometálicos são levados à forma inorgânica. Entretanto, este procedimento, apesar de ser bastante utilizado, tem como principais desvantagens o longo tempo que é gasto, e os riscos de contaminação e perdas associados. A determinação instrumental pode ser feita com qualquer dos métodos de absorção atômica,

utilizando soluções analíticas aquosas. Uma alternativa intermediária ao procedimento de digestão completa da amostra foi sugerida por Brown *et al* [87], e consiste na lixiviação ou extração ácida com ácido fluorídrico e água régia em banho de ultra-som, a 65°C. Na mesma linha, Tuell *et al* [88] trataram a amostra com ácido fluorídrico, clorídrico e nítrico na razão 2:3:3 e Bellido-Milla *et al* [89], propuseram um novo tratamento, também baseado na mineralização parcial em reatores fechados, assistida por microondas, para a determinação de Fe, Cu e Pb em óleos lubrificantes por F AAS.

Determinações pelo método de chama (F AAS) respondem a concentrações em nível de  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , o que nem sempre é satisfatório para os problemas atuais, mais ainda quando se considera que tanto a diluição em um solvente apropriado como a formação de emulsões ou digestão leva à diluição da amostra, empobrecendo o limite de detecção do procedimento analítico total.

Uma alternativa que se apresenta como vantajosa para determinação de elementos traço em derivados de petróleo é GF AAS, uma vez que pode-se imaginar, de imediato, a introdução direta destas amostras no atomizador de grafite. Apesar deste método ainda não conseguir determinar vários elementos ao mesmo tempo (o único equipamento comercial Fast-sequential da Varian que permitia determinações deste tipo foi descontinuado), sua sensibilidade é adequada para a maioria dos casos [37,57,58]. Entretanto, a introdução de líquidos muito voláteis no atomizador de grafite, via amostrador automático, pode apresentar dificuldades, que geram problemas de repetitividade. Daí que, ainda neste caso, a diluição da amostra com um solvente adequado pode ser necessária, sem falar que o problema da estabilidade do metal traço em solução permanece.

A respeito da análise utilizando diluição com solvente por GF AAS, a determinação de Ni e V em derivados de petróleo foi largamente estudada por vários autores [41,90,91]. Kashiki *et al* [92] determinaram Pb em gasolina após a adição de iodo à amostra, seguindo-se sua diluição com metilisobutil cetona (MIBK) e aspiração para introdução na chama. No caso de amostras com baixas concentrações de Pb, foi utilizado o forno de grafite, apresentando, além do esperado aumento de sensibilidade, uma mesma resposta para diferentes alquil derivados de Pb após a adição do iodo foi observada. Já Bye *et al* [93] compararam os métodos de chama e do forno de grafite na determinação de produtos alquilados de Pb em óleo combustível. Em ambas as técnicas, as

amostras foram previamente diluídas com MIBK. Embora o forno de grafite tenha a vantagem de ser mais sensível do que a chama em duas ordens de grandeza, os resultados encontrados foram concordantes.

Hulanicki e Bulska [94] estudaram o efeito de solventes orgânicos na atomização de Cu, Ni e Pb, observando que solventes contendo halogênio podem influenciar o processo de atomização, através da formação de derivados ativos de grafite-halogênio que podem interagir com o analito, ou através da formação de halogenetos voláteis. Mostraram que as diferentes viscosidades, densidades e tensões superficiais dos solventes influenciam na amostragem e nas etapas de injeção do procedimento, sendo que a influência negativa das propriedades físicas do solvente orgânico pode ser compensada pela injeção da amostra em um forno pré-aquecido. Na prática, os solventes orgânicos penetram profundamente no grafite e sua eliminação requer altas temperaturas (pelo menos 1200°C) e uma longa etapa de pré-aquecimento (30 - 40 s). A absorção de fundo depende da natureza do solvente: aqueles que contêm um anel benzênico, como xileno e tolueno, produzem uma considerável absorção, em comparação com metilisobutil cetona (MIBK). Estas diferenças são mais óbvias para o caso dos elementos voláteis, como Cd e Pb, mas também são observadas para outros, como Ni, Co, Fe e Cu [57,95].

Entretanto, deve-se levar em consideração que os processos de vaporização e atomização de metais no forno de grafite a partir de soluções orgânicas podem ser distintos daqueles quando do uso de soluções aquosas, o que pode também levar a problemas no desenvolvimento dos procedimentos de determinação. Atribuem-se efeitos de matriz dependentes da composição do líquido orgânico, o que levaria a problemas de calibração, além de restrições quanto ao uso de modificadores [58,90,96,97,98]. Entretanto, todas estas observações devem ser matizadas pelo quanto os autores, em seus procedimentos, aderiram, mais ou menos estreitamente, ao conceito STPF, principalmente nos artigos publicados antes de sua plena compreensão.

Ao mesmo tempo, estudos realizados em nossos laboratórios mostraram que a estabilidade dos metais em soluções orgânicas, em nível de  $\text{ng mL}^{-1}$ , apresenta-se problemática, com rápidas perdas por adsorção [36-39,43]. Felizmente, estes mesmos estudos mostraram que uma alternativa viável para a estabilização dessas amostras é a formação de microemulsões, tomando-se o cuidado de acidificar o

meio aquoso. Foi verificado, ainda, a viabilidade do uso de modificadores convencionais ou permanentes e desenvolvidos procedimentos que se mostraram invariáveis frente a uma ampla gama de soluções de líquidos orgânicos de diferentes composições [43]. Assim, a extensão desta estratégia de análise a outros elementos (As, Mn, etc.), em amostras semelhantes, apresenta-se como natural e mandatória, já que as microemulsões apontam para uma solução universal para a determinação de elementos traço em líquidos orgânicos por GF AAS, sendo este um dos objetivos do presente trabalho.

#### **1.4. Microemulsão**

As microemulsões são definidas como sendo agregados esféricos de óleo ou água disperso em outro líquido, sendo estes imiscíveis entre si, e estabilizados por um filme anfifílico de um ou mais surfactantes (moléculas de detergentes) ou co-surfactantes (moléculas de álcool ou amina). As microemulsões formam-se espontaneamente ao se misturar as fases em razões apropriadas, sendo estáveis mecânica e termodinamicamente, transparentes ou translúcidas, homogêneas e com baixa viscosidade. Elas apresentam grande poder de solubilização de substâncias orgânicas e inorgânicas [37,79,80,99].

As microemulsões podem ser de dois tipos: água em óleo (W/O) e óleo em água (O/W). No tipo O/W, a micro gota de óleo, estabilizada pelas moléculas anfifílicas, está dispersa na fase contínua, água. As do tipo W/O terão micro gotas de água, estabilizadas no meio contínuo, no caso, óleo. Seu preparo é extremamente simples, bastando para tal a mistura dos componentes, seguida de rápida agitação manual. Assim, foi demonstrada, em nosso laboratório [36], a possibilidade de estabilização de traços de Cu e Pb em querosene de aviação pela formação de microemulsões, empregando propan-1-ol como molécula anfifílica e solução de HNO<sub>3</sub> como fase aquosa, apontando para limites de detecção na faixa de ng mL<sup>-1</sup>. Posteriormente, foi possível definir o procedimento de calibração, com aplicação à determinação destes metais em gasolina [38,39].

Há outros estudos voltados para a determinação de elementos traço em derivados de petróleo utilizando microemulsões em diferentes métodos da

espectrometria de absorção atômica (chama e forno de grafite) [79]. É importante ressaltar a possibilidade da aplicação de outros sistemas de detecção, como a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado [50], espectrofotometria UV-VIS [100], fluorimetria e condutimetria [101]. As microemulsões já despertaram o interesse em outros campos da química analítica como o dos métodos eletroquímicos [102] e da cromatografia líquida de alta performance [103].

### **1.5. Otimização multivariada**

Visando a busca das melhores condições para as variáveis independentes de uma metodologia desenvolvida, é necessário promover sua otimização. Usualmente, esta otimização é feita univariadamente, ou seja, verificando-se o comportamento da resposta estudada em função da variação de um fator, mantendo-se todos os outros constantes. Porém, quando são muitas essas variáveis (fatores), a otimização univariada demandaria muito tempo e trabalho. Ao mesmo tempo, a otimização univariada não permite detectar interações entre os fatores, o que não garante que os valores ótimos tenham sido efetivamente identificados. Superam-se estes problemas utilizando-se métodos de otimização multivariados, com os quais se obtém, através da devida combinação de todos os fatores, a análise de cada fator sujeito a todas as combinações dos demais, economizando-se em número de experimentos, e avaliando-se também as interações entre os fatores. Determinar a influência de um ou mais fatores sobre um outro fator de interesse em um sistema é um dos problemas mais comuns em experimentos. O sistema atua como uma função, desconhecida em princípio, que opera sobre os fatores (quantitativos ou qualitativos) e produz como saída as respostas observadas. Tem-se, então, que se descobrir essa função, ou pelo menos obter uma aproximação satisfatória para ela [104].

O processo de otimização no qual a resposta variável é medida por todas as possíveis combinações dos fatores, em dois níveis diferentes (baixo e alto), é conhecido como planejamento fatorial completo. Esse planejamento detecta e estima todas as interações dos fatores. Além disso, se os efeitos dos fatores forem

aditivos, o planejamento fatorial requer, para fornecer um resultado com a mesma precisão, uma quantidade menor de medidas ( $2^k$ , no qual  $k$  é o número de fatores) em relação ao método univariado [105].

Deve-se atentar que esse planejamento fatorial trabalha com modelo linear, podendo não ser satisfatório para todos os casos estudados. Dessa forma, ao ser constatado que o modelo linear não explica satisfatoriamente o problema em questão, deve-se ampliar o planejamento. A ampliação pode ser feita de várias maneiras, sendo a mais comum a construção do planejamento composto central, pela inserção no planejamento fatorial de experimentos em pontos diferentes e pré-definidos, todos a uma mesma distância do ponto central (pontos estrela). O planejamento composto central para  $k$  fatores é, em geral, formado por três partes:  $2^k$  experimentos relacionados ao planejamento fatorial com os pontos de coordenadas -1 (baixo) ou +1 (alto);  $2 \times k$  experimentos axiais (estrela), cujos os pontos possuem todas as coordenadas nulas, exceto uma com valor  $\alpha$ , sendo  $\alpha = \pm [(2^k)^{1/k}]$ ; e  $k$  experimentos realizados no ponto central. Todos os experimentos devem ser realizados de forma randômica [104].

## 1.6. Objetivos

O presente trabalho tem como objetivo geral desenvolver procedimentos analíticos visando à determinação de elementos traço em petróleo, diesel, gasolina e nafta, de forma exata, precisa e rápida.

Os objetivos específicos são:

- Desenvolver procedimentos analíticos precisos, simples, robustos, sensíveis e rápidos para a determinação de As e Mn em gasolina, diesel e nafta por espectrometria de absorção atômica no forno de grafite, através da estabilização da amostra como microemulsão.
- Desenvolver procedimentos analíticos precisos, simples, robustos, sensíveis e rápidos para a determinação de Fe, Cu Ni e V em petróleo, através de sua introdução direta no forno de grafite, pela utilização de amostrador de sólidos e detecção por espectrometria de absorção atômica.