



Geisamanda Pedrini Brandão Athayde

**Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta
por GF AAS e de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando
SS-GF AAS**

Tese de doutorado

Tese apresentada como requisito parcial para
obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-
Graduação em Química da PUC-Rio.

Orientador: Prof. Reinaldo Calixto de Campos - PUC-Rio

Co-orientadores: Prof. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro - UFES
e Prof. Honório Coutinho de Jesus - UFES

Rio de Janeiro

Dezembro de 2007



Geisamanda Pedrini Brandão Athayde

**Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por
GF AAS e de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando
SS-GF AAS**

Tese apresentada como requisito parcial para obtenção do título de Doutor pelo Programa de Pós-Graduação em Química da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Reinaldo Calixto de Campos

Orientador, Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. Eustáquio Vinicius Ribeiro de Castro

Co-orientador, Departamento de Química – UFES

Prof. Adilson José Curtius

Departamento de Química – UFSC

Profa. Márcia Messias da Silva

Departamento de Química Inorgânica – UFRGS

Prof. Ricardo Erthal Santelli

Departamento de Geoquímica – UFF

Profa. Judith Felcman

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. José Marcus de Oliveira Godoy

Departamento de Química – PUC-Rio

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial de Pós-graduação
do Centro Técnico Científico – PUC-Rio

Rio de Janeiro, 13 de dezembro de 2007

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Geisamanda Pedrini Brandão Athayde

Possui graduação em Química - Bacharelado e Licenciatura - pela Universidade Federal do Espírito Santo (2001) e mestrado em Ciências - Química Analítica pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2004). Em seu doutorado em Química Analítica desenvolveu, junto à Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, metodologias para determinação de elementos traço em petróleo e seus derivados. Tem experiência na área de instrumentação, com ênfase em determinação de elementos traço, atuando principalmente nos seguintes temas: elementos traço, petróleo, derivados de petróleo, mariscos, sedimentos, GF AAS, CV/GF AAS e SS-GF AAS.

Ficha Catalográfica

Athayde, Geisamanda Pedrini Brandão

Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS e de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando SS-GF AAS / Geisamanda Pedrini Brandão Athayde; orientador: Reinaldo Calixto de Campos; co-orientadores: Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro e Honório Coutinho de Jesus. – 2007.

183 f. : il. ; 30 cm

Tese (Doutorado em Química) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2007.

Inclui bibliografia

1. Química – Teses. 2. As. 3. Mn. 4. Diesel. 5. Gasolina. 6. Nafta. 7. Microemulsão. 8. GF AAS. 9. Cu. 10. Fe. 11. Ni. 12. V. 13. Petróleo. 14. SS-GF AAS. I. Athayde, Geisamanda Pedrini Brandão. II. Campos, Reinaldo Calixto de. III. Castro, Eustáquio Vinícius Ribeiro de. IV. Jesus, Honório Coutinho de. V. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Química. VI. Título.

Dedico a Deus e as pessoas que estiveram ao meu lado
me incentivando a alcançar este objetivo.

Agradecimentos

A Deus, por tudo me concedido.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Calixto de Campos, por sua orientação.

Ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos.

Aos meus pais, Zilda e Valdir, minhas irmãs, Walziussana e Angrianuzi, meu marido, Eduardo, e sua família, pelo apoio, incentivo, paciência, compreensão e por estarem sempre ao meu lado.

Aos meus amigos e a todos os meus familiares que, de uma forma ou de outra, me estimularam e me ajudaram.

Aos Prof. Eustáquio Vinícius Ribeiro de Castro e Honório Coutinho de Jesus, pela co-orientação.

Aos professores, funcionários e colegas dos Departamentos de Química da PUC-Rio e da UFES, pelas colaborações.

Ao pessoal do LAATOM (PUC-Rio), LabPetro (UFES) e LQA (UFES), por estarem sempre prontos a me ajudar.

Aos professores que participaram da Comissão Examinadora.

Resumo

Athayde, Geisamanda Pedrini Brandão; Campos, Reinaldo Calixto de. **Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS e de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando SS-GF AAS.** Rio de Janeiro, 2007. 183p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (50 a 95%) contendo traços de compostos inorgânicos (principalmente de S, N, O e metais pesados). Elementos traço são normalmente encontrados no petróleo como ocorrência natural, associados ao processo de formação. Embora presentes apenas em quantidades pequenas (níveis de $\mu\text{g g}^{-1}$ ou ng g^{-1}), sua determinação é de grande importância, devido seu alto potencial de contaminação do meio ambiente e de interferência durante o processo de refino. Estes elementos podem causar corrosão nas torres de refino, envenenar catalisadores e/ou causar reações secundárias indesejáveis nas operações de refino. Além disso, os metais pesados, quando presentes nos derivados de petróleo, são relacionados ao seu mau desempenho, redução da sua estabilidade térmica por catalisar reações oxidativas e, no caso da nafta, interferência nos processos petroquímicos. Os riscos ambientais dependem da toxicidade e da concentração de cada elemento, bem como a interferência no refino depende do metal e de sua concentração. Assim, foram estudados procedimentos rápidos, simples, exatos e precisos para a determinação de elementos traço em petróleo e alguns derivados pela espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. Para amostras de diesel, gasolina e nafta, são propostos procedimentos para a determinação de As e Mn em nível de ng mL^{-1} . A estabilização das amostras foi necessária e obtida pela formação de sistemas de três componentes, preparadas pela mistura de volumes adequados da amostra, do propan-1-ol e da solução aquosa de HNO_3 , resultando em um meio unifásico, indefinidamente estável. A utilização de modificação de matriz foi investigada. A otimização multivariada definiu a composição ótima da microemulsão, bem como o programa de temperatura. Os limites de detecção nas amostras originais para As foram 1,8, 1,2 e 1,5 ng mL^{-1} e para Mn foram 0,6, 0,5 e 0,3 ng mL^{-1} para diesel, gasolina e nafta, respectivamente. A exatidão dos

métodos foi confirmada por testes de recuperação e por análise de um conjunto de amostras comerciais por procedimentos comparativos independentes. Para amostras de petróleo, são propostos procedimentos para a determinação direta de Ni, Cu, Fe e V, usando um acessório de amostragem de sólidos, sem qualquer pré-tratamento da amostra. Uma solução de Pd + Triton X-100 foi utilizada como modificador químico. As temperaturas de pirólise e atomização, bem como a massa do Pd foram definidas por otimização multivariada. Os limites de detecção nas condições otimizadas foram 230, 10, 200 e 800 pg de Ni, Cu, Fe e V, respectivamente. A exatidão dos métodos foi confirmada pela análise de materiais de referência certificados de petróleo, bem como por comparação com métodos independentes. Para todos os procedimentos propostos, a calibração com solução analítica aquosa foi possível.

Palavras-chave

As, Mn, diesel, gasolina, nafta, microemulsão, GF AAS; Cu, Fe, Ni, V, petróleo, amostragem direta, SS-GF AAS.

Abstract

Athayde, Geisamanda Pedrini Brandão; Campos, Reinaldo Calixto de. **Determination of As and Mn in diesel, gasoline e naphtha by GF AAS and of Cu, Fe, Ni and V in petroleum using SS-GF AAS.** Rio de Janeiro, 2007. 183p. Tese de Doutorado - Departamento de Química, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Petroleum is a complex mixture of hydrocarbons (50 to 95%) and non-hydrocarbons (mainly S, N, O and heavy metal compounds). Metallic traces are normally found in petroleum as naturally occurring elements associated to the formation process. Although present only in small amounts ($\mu\text{g g}^{-1}$ or ng g^{-1} levels), their determination is of great interest because of their high potential of environmental contamination and interference in the refining process. They may corrode refinery equipment, poison and foul catalysts and/or cause undesirable side reactions in refinery operations. Moreover, heavy metals-present in petroleum derivates such as diesel, gasoline and naphtha are related to poor performance and reduction of their thermal stability. Thus, fast, simple and reliable procedures for the determination of trace metals in petroleum and its derivates by graphite furnace atomic absorption spectrometry were studied. For diesel, gasoline and naphtha samples, procedures for the determination of As and Mn (ng mL^{-1} levels) are proposed. Sample stabilization was necessary and achieved by the formation of three component system prepared by mixing appropriate volumes of the samples, propan-1-ol and nitric acid aqueous solution, resulting in a one-phase medium indefinitely stable (microemulsion). The use of matrix modification was also investigated. Multivariate optimization defined the optimum microemulsion composition as well as the temperature program. The limits of detection in the original samples for As were 1.8, 1.2 and 1.5 ng mL^{-1} while for Mn they were 0.6, 0.5 and 0.3 ng mL^{-1} for diesel, gasoline and naphtha, respectively. Methods' accuracies were confirmed by recoveries tests and the analysis of a set of commercial samples by the proposed and independent comparative procedures. For petroleum samples, procedures for the direct determination of Ni, Cu, Fe and V using a solid sampling accessory, without any sample pre-treatment, are proposed. A Pd+Triton X-100 solution was used as chemical modifier. The

pyrolysis and atomization temperatures, as well as the Pd mass were defined by multivariate optimization. The limits of detection at the optimized conditions were 230, 10, 200 and 800 pg for Ni, Cu, Fe and V, respectively. Methods' accuracies were confirmed by the analysis of oil certified reference materials as well as by comparison with independent methods. For all proposed procedures, calibration using aqueous analytical solutions was possible.

Key- words

As, Mn, diesel, gasoline, naphtha, microemulsion, GF AAS; Cu, Fe, Ni, V, petroleum, direct sampling, SS-GF AAS.

Sumário

1 Introdução	21
1.1. O petróleo e seus derivados	21
1.1.1. Gasolina	24
1.1.2. Nafta	24
1.1.3. Querosene	25
1.1.4. Diesel	25
1.1.5. Outros derivados	26
1.2. Metais em petróleo e seus derivados	27
1.2.1. Metais em petróleo	27
1.2.2. Metais em derivados de petróleo	28
1.3. Métodos espectrométricos para a determinação de elementos traço em petróleo e seus derivados	29
1.3.1. Métodos de determinação de elementos traço em petróleo	29
1.3.2. Métodos de determinação de elementos traço em derivados do petróleo	34
1.4. Microemulsão	37
1.5. Otimização multivariada	38
1.6. Objetivos	39
2 Materiais e Métodos	40
2.1. Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS	40
2.1.1. Instrumentação	40
2.1.2. Materiais e reagentes	41

2.1.3. Procedimento desenvolvido	42
2.1.4. Procedimentos comparativos	43
2.1.4.1. Método EPA 3031: determinação de As em diesel	43
2.1.4.2. Determinação de As em gasolina	44
2.1.4.3. Método UOP 946-96: determinação de As em nafta	44
2.1.4.4. Método ASTM D3831-90 modificado: determinação de Mn em diesel, gasolina e nafta	45
2.2. Determinação de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando SS-GF AAS	46
2.2.1. Instrumentação	46
2.2.2. Materiais e reagentes	47
2.2.3. Procedimento desenvolvido	48
2.2.4. Procedimentos comparativos	49
2.2.4.1. Determinação de Cu e Fe em petróleo	49
2.2.4.2. Método ASTM 5863-B: determinação de Ni e V em petróleo	49
3 Resultados e Discussões	50
3.1. Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS	50
3.1.1. Estabilidade do As e Mn nas amostras	50
3.1.2. Otimização dos procedimentos propostos	55
3.1.3. Estabilização do As e Mn nas amostras como microemulsão	69
3.1.4. Modificador de matriz	72
3.1.5. Método de calibração do procedimento proposto	78
3.1.6. Parâmetros de mérito	80
3.1.7. Exatidão	81
3.2. Determinação de Ni em petróleo utilizando SS-GF AAS	85
3.2.1. Modificador de matriz	85
3.2.2. Linha espectral e campo magnético	87
3.2.3. Otimização do procedimento proposto	88
3.2.4. Método de calibração do procedimento proposto	94

3.2.5. Parâmetros de mérito	95
3.2.6. Exatidão	96
3.3. Determinação de Cu, Fe e V em petróleo utilizando SS-GF AAS	98
3.3.1. Modificador de matriz	98
3.3.2. Linha espectral e campo magnético	99
3.3.3. Otimização do procedimento proposto	102
3.3.4. Método de calibração do procedimento proposto	109
3.3.5. Parâmetros de mérito	111
3.3.6. Exatidão	112
4 Conclusões	116
5 Referências Bibliográficas	118
6 Anexos: artigos publicados e submetido referentes a tese	131
6.1. Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry	131
6.2. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry	139
6.3. Direct determination of nickel in petroleum by solid sampling–graphite furnace atomic absorption spectrometry	152
6.4. Determination of arsenic in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization	157
6.5. Determination of manganese in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization (submetido a SAB)	165

Lista de Figuras

Figura 1: Torre de destilação simplificada.	23
Figura 2: Estabilidade do As inorgânico em amostras de (■) diesel, (▲) gasolina e (●) nafta; e do As orgânico em amostras de (□) diesel, (Δ) gasolina e (○) nafta em cubetas de (a) polietileno, (b) vidro e (c) Teflon ^R .	53
Figura 3: Estabilidade do Mn em cubetas de polietileno: amostras de (■) diesel, (◆) gasolina, (□) nafta com Mn inorgânico e (+) nafta com Mn orgânico; cubetas de Teflon ^R : amostras de (○) diesel, (▲) gasolina, (X) nafta com Mn inorgânico e (–) nafta com Mn orgânico; e em cubetas de vidro: amostras de (●) diesel, (*) gasolina, (◇) nafta com Mn inorgânico e (Δ) nafta com Mn orgânico.	54
Figura 4: Estabilidade do As em amostra de gasolina in natura, sem adição de analito, determinado (▲) diretamente por GF AAS e (◆) pelo método comparativo de extração para fase aquosa.	55
Figura 5: Diagramas de Pareto dos efeitos padronizados pelo planejamento composto central para a determinação de As em amostras de (a) diesel, (b) gasolina e (c) nafta estabilizadas como microemulsão. (L) e (Q): comportamento linear e quadrático.	65
Figura 6: Diagramas de Pareto dos efeitos padronizados pelo planejamento composto central para a determinação de Mn em amostras de (a) diesel, (b) gasolina e (c) nafta estabilizadas como microemulsão. (L) e (Q): comportamento linear e quadrático.	66
Figura 7: Estabilidade do As inorgânico em amostras de (■) diesel, (▲) gasolina e (●) nafta como microemulsão; e do As orgânico em amostras de (□) diesel, (Δ) gasolina e (○) nafta como microemulsão, em cubetas de (a) polietileno, (b) vidro e (c) Teflon ^R .	71

Figura 8: Estabilidade do Mn em cubetas de polietileno:

microemulsões de (■) diesel, (◆) gasolina, (□) nafta com Mn inorgânico e (+) nafta com Mn orgânico; cubetas de Teflon^R: microemulsões de (○) diesel, (▲) gasolina, (X) nafta com Mn inorgânico e (–) nafta com Mn orgânico; e em cubetas de vidro: microemulsões de (●) diesel, (*) gasolina, (◇) nafta com Mn inorgânico e (Δ) nafta com Mn orgânico

72

Figura 9: Curvas de temperatura de pirólise usando Ir como modificador permanente e amostras estabilizadas como

microemulsões: adição de As inorgânico em (□) diesel, (▲) gasolina e (■) nafta; adição de As orgânico em (*) diesel, (◆) gasolina e (◇) nafta; experimento repetido com as amostras estocadas após 13 dias da adição: As inorgânico em (○) diesel, (+) gasolina e (Δ) nafta; adição de As orgânico em (–) diesel, (×) gasolina e (●) nafta.

74

Figura 10: Curvas de temperatura de pirólise usando Pd como modificador convencional e amostras estabilizadas como

microemulsões: adição de As inorgânico em (□) diesel, (▲) gasolina e (■) nafta; adição de As orgânico em (*) diesel, (◆) gasolina e (◇) nafta.

74

Figura 11: Absorvância relativa do As com a variação da massa do modificador de Pd para as determinações em (▤) diesel, (▥) gasolina e (▧) nafta como microemulsão.

75

Figura 12: Curvas de temperatura de pirólise para (a) solução aquosa de Mn 3 ng mL⁻¹, (b) microemulsão de diesel, (c) microemulsão de gasolina e (d) microemulsão de nafta: (▲) sem modificador, (×) com Pd, (□) com Mg, (◆) com Pd/Mg e (■) com Ir.

77

Figura 13: Curvas de calibração de As inorgânico em: (■) meio aq. de HNO₃ 0,2%, (*) microemulsão de n-hexano, (◇) microemulsão de diesel, (Δ) microemulsão de gasolina e (○) microemulsão de nafta. Curvas de calibração de As orgânico em: (–) propan-1-ol c/ HNO₃ 0,8% e (□) microemulsão de gasolina. Curva de adição de analito (As inorgânico em HNO₃ 0,2%) em (+) microemulsão de diesel, (◆) microemulsão de gasolina e (▲) microemulsão de nafta.

79

Figura 14: Curvas de calibração de Mn inorgânico em: (■) solução aquosa, (♦) microemulsão de diesel, (○) microemulsão de gasolina e (Δ) microemulsão de nafta; de Mn orgânico em: (▲) microemulsão de diesel, (*) microemulsão de gasolina e (□) microemulsão de nafta.	80
Figura 15: Curvas de calibração com padrão aquoso de Ni: (▲) $\lambda = 232,0$ nm e (●) $\lambda = 234,6$ nm.	87
Figura 16: Curvas de calibração com padrão de (●) Ni inorgânico e de (□) Ni conostan.	89
Figura 17: Tendência da concentração com a variação da rampa de pirólise (nível -1 = 10°C/s; nível +1 = 40°C/s).	90
Figura 18: Diagrama de Pareto dos fatores otimizados pelo planejamento composto central para determinação de Ni em petróleo. (L) e (Q): comportamento linear e quadrático, respectivamente.	93
Figura 19: Perfil do pulso de absorção de Ni da sua determinação no petróleo C (0,58 mg); (-), sinal corrigido; (-), sinal de fundo.	94
Figura 20: Curvas de calibração com padrão de (●) Ni inorgânico e de (□) Ni orgânico após otimização do método.	95
Figura 21: Curvas de calibração com padrão aquoso de Fe: (▲) $\lambda = 248,3$ nm e (●) $\lambda = 302,1$ nm.	101
Figura 22: Curvas de calibração com padrão aquoso de V: (▲) $\lambda = 318,4$ nm e (●) $\lambda = 306,1$ nm.	101
Figura 23: Diagrama de Pareto dos fatores otimizados pelo planejamento composto central para determinação de (a) Cu, (b) Fe e (c) V em petróleo. (L) e (Q): comportamento linear e quadrático.	107
Figura 24: Perfis dos pulsos de absorção de Cu (NIST 1634c: 0,21 mg), Fe (petróleo M: 0,89 mg) e V (petróleo E: 0,55 mg), respectivamente, na determinação em amostras de petróleo;	109
Figura 25: Curvas de calibração com padrão de (●) Cu inorgânico e de (□) Cu orgânico após otimização do método.	110
Figura 26: Curvas de calibração com padrão de (●) Fe inorgânico e de (□) Fe orgânico após otimização do método.	110
Figura 27: Curvas de calibração com padrão de (●) V inorgânico e de (□) V orgânico após otimização do método.	110

Lista de Tabelas

Tabela 1: Classes de hidrocarbonetos presentes no petróleo.	21
Tabela 2: Composição química elementar típica do petróleo.	22
Tabela 3: Concentração média de cada fração produzida no refino do petróleo.	23
Tabela 4: Programa de temperatura utilizado nos estudos de estabilidade do As em diesel, gasolina e nafta.	51
Tabela 5: Programa de temperatura utilizado nos estudos de estabilidade do Mn em diesel, gasolina e nafta.	52
Tabela 6: Planejamento fatorial completo para cinco fatores (variáveis) e dois níveis (2^5).	57
Tabela 7: Planejamento fatorial completo para quatro fatores (variáveis) e dois níveis (2^4).	58
Tabela 8: Variáveis estudadas, e seus níveis, para a otimização do procedimento de determinação de As em derivados do petróleo pelo planejamento fatorial completo 2^5 .	58
Tabela 9: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de Mn em derivados do petróleo pelo planejamento fatorial completo 2^4 .	59
Tabela 10: Planejamento composto central para quatro fatores.	60
Tabela 11: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados no planejamento composto central, para a otimização do procedimento de determinação de As em diesel.	61
Tabela 12: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados no planejamento composto central, para a otimização do procedimento de determinação de As em gasolina.	61
Tabela 13: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados no planejamento composto central para a otimização do procedimento de determinação de As em nafta.	61

Tabela 14: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados no planejamento composto central para a otimização do procedimento de determinação de Mn em diesel.	62
Tabela 15: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados no planejamento composto central para a otimização do procedimento de determinação de Mn em gasolina.	62
Tabela 16: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados no planejamento composto central para a otimização do procedimento de determinação de Mn em nafta.	62
Tabela 17: Coeficientes de regressão dos fatores estatisticamente significativos para a determinação de As em diesel (D), gasolina (G) e nafta (N) pelo planejamento composto central.	64
Tabela 18: Coeficientes de regressão dos fatores estatisticamente significativos para a determinação de Mn em diesel (D), gasolina (G) e nafta (N) pelo planejamento composto central.	64
Tabela 19: Valores otimizados obtidos (codificados e reais) pelo planejamento composto central para a determinação de As em amostras de diesel, gasolina e nafta, estabilizadas como microemulsão.	67
Tabela 20: Valores otimizados obtidos (codificados e reais) pelo planejamento composto central para a determinação de Mn em amostras de diesel, gasolina e nafta estabilizadas como microemulsão.	67
Tabela 21: Programas de temperatura otimizados para as determinações de As em diesel, gasolina e nafta estabilizadas como microemulsão.	68
Tabela 22: Programas de temperatura otimizados para as determinações de Mn em diesel, gasolina e nafta estabilizadas como microemulsão.	69
Tabela 23: Programa de temperatura para recobrir forno com modificador permanente de Ir.	73
Tabela 24: As ($n=3$, ng mL^{-1}) em amostras de diesel (D), gasolina (G) e nafta (N) pelos procedimentos proposto e comparativos.	83

Tabela 25: Mn ($n=3$, ng mL^{-1}) em amostras de diesel (D), gasolina (G) e nafta (N) pelos procedimentos proposto e comparativo.	84
Tabela 26: Programa de temperatura inicial para a determinação de Ni em petróleo utilizando SS-GF AAS.	85
Tabela 27: Ni em padrão aquoso e em petróleo sem modificador, com modificador convencional (Pd) ou com modificador permanente (Ir).	86
Tabela 28: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de Ni em petróleo pelo planejamento fatorial completo 2^4 .	90
Tabela 29: Planejamento composto central para três fatores.	91
Tabela 30: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de Ni em petróleo pelo planejamento composto central.	91
Tabela 31: Coeficientes de regressão dos fatores estatisticamente significativos para Ni em petróleo pelo planejamento composto central.	92
Tabela 32: Valores críticos (ótimos) dos fatores para a determinação de Ni em petróleo obtidos pelo planejamento composto central.	93
Tabela 33: Programa de temperatura otimizado para a determinação de Ni em amostras de petróleo utilizando SS-GF AAS.	94
Tabela 34: Ni ($n=3$) em materiais de referência e amostras de petróleos pelo procedimento proposto e pelo comparativo ASTM 5863-B.	97
Tabela 35: Determinação de Cu, Fe e V em petróleo sem modificador, com modificador convencional (Pd) ou permanente (Ir).	99
Tabela 36: Planejamento fatorial completo para três fatores (variáveis) e dois níveis (2^3).	103
Tabela 37: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de Cu, Fe e V em petróleo pelo planejamento fatorial completo 2^3 .	103
Tabela 38: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de Cu em petróleo pelo planejamento composto central.	104

Tabela 39: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de Fe em petróleo pelo planejamento composto central.	104
Tabela 40: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de V em petróleo pelo planejamento composto central.	104
Tabela 41: Coeficientes de regressão dos fatores estatisticamente significativos para Cu, Fe e V em petróleo pelo planejamento composto central.	105
Tabela 42: Valores críticos dos fatores para a determinação de Cu, Fe e V em petróleo obtidos pelo planejamento composto central.	107
Tabela 43: Programa de temperatura otimizado para a determinação de Cu, Fe e V em amostras de petróleo utilizando SS-GF AAS.	108
Tabela 44: Cu (n=3) em materiais de referência e amostras de petróleos pelo procedimento proposto e pelo comparativo.	113
Tabela 45: Fe (n=3) em materiais de referência e amostras de petróleos pelo procedimento proposto e pelo comparativo.	114
Tabela 46: V (n=3) em materiais de referência e amostras de petróleos pelo procedimento proposto e pelo comparativo.	115

*"Um pouco de ciência pode nos afastar de Deus.
Muito, nos aproxima."*

Louis Pasteur