

2 Materiais e Métodos

2.1. Determinação de As e Mn em diesel, gasolina e nafta por GF AAS

2.1.1. Instrumentação

As determinações de As por GF AAS utilizaram um espectrômetro de absorção atômica modelo Zeenit 60 (Analytik Jena, Alemanha), equipado com forno de grafite com aquecimento transversal, correção de fundo por efeito Zeeman e um amostrador automático AS-52. Foi utilizado como fonte de energia uma lâmpada de catodo oco (HCL, Analytik Jena, Alemanha) de As operando a 9 mA. As medidas foram realizadas no comprimento de onda de 193,7 nm e com uma fenda fixada em 0,5 nm. Além disso, a intensidade do campo foi fixado em 0,8 Tesla. Todas as medidas foram realizadas em área de pico, com 4 s de tempo de integração. Para o método comparativo de As em nafta, as medidas foram realizadas em um espectrômetro de absorção atômica modelo Varian AA12/1475 acoplado a um acessório de geração de vapor VGA-76 (ambos Varian Techtron, Melbourne, Australia); foi usada como fonte de radiação uma lâmpada de catodo oco (Analytik Jena, Alemanha) de As, operando a 11 mA e 193,7 nm; uma célula em formato T, de quartzo, sem janelas (5 mm de diâmetro interno e 13 cm de comprimento), aquecida a aproximadamente 900 °C em uma chama de ar-acetileno, foi usada como célula de absorção; a fenda utilizada foi de 0,5 nm e todas as medidas foram feitas em altura de pico, com uma janela de observação de 15 s.

Para Mn, as determinações por GF AAS utilizaram um espectrômetro de absorção atômica modelo AAS 5 EA (Carl Zeiss, Jena, Alemanha), equipado com lâmpada de deutério para correção de fundo e um amostrador automático AS-42. Foi utilizada como fonte de radiação, uma lâmpada de catodo oco (Analytik Jena, Jena, Alemanha) de Mn operando a 6 mA. As medidas foram realizadas no

comprimento de onda de 279,5 nm e com uma fenda fixada em 0,2 nm. Todas as medidas foram realizadas em área de pico, com 4 s de tempo de integração.

2.1.2.

Materiais e reagentes

Argônio 99,99% (AGA, Rio de Janeiro, Brasil) foi usado como gás de proteção e como gás carreador. Água ultra pura, obtida através de um sistema Gehaka Master (Gehaka, S. Paulo, Brasil), foi utilizada. Ácido nítrico P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi purificado utilizando uma aparelhagem de subdestilação de Teflon^R (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Soluções estoque de As 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e de Mn 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ foram preparadas pela diluição adequada de ampola Tritisol (Merck, Darmstadt, Alemanha) com HNO_3 0,2% v/v. Soluções analíticas aquosas foram preparadas posteriormente por diluições destas soluções com HNO_3 0,2% v/v. Soluções analíticas orgânicas de As e Mn foram preparadas pela diluição de soluções estoque monoelementares de As 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ e de Mn de 100 $\mu\text{g g}^{-1}$ em óleo (Spex, Metuchen, NJ, USA) com n-hexano (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil). Propan-1-ol (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi usado para preparar as microemulsões, enquanto que $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ (10000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, Merck, Darmstadt, Alemanha), IrCl_3 (5000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em HNO_3 10% v/v, Fluka, Buchs, Suíça), $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ (1% m/v, Merck, Darmstadt, Alemanha) e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ (2000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, Merck, Darmstadt, Alemanha) foram usados para preparar os modificadores químicos.

Para a determinação do As pelos procedimentos comparativos foram utilizados NH_4OH (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), HCl (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), H_2SO_4 (Merck, Rio de Janeiro, Brasil), $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e KMnO_4 (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), todos P.A.. As seguintes soluções também foram usadas: NaOCl 5% m/v (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil); H_2SO_4 70% v/v (Merck, Rio de Janeiro, Brasil); H_2O_2 30% v/v (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil); $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ saturada (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil); KI 10% m/v (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil); NaBH_4 0,6% m/v (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) em NaOH 0,5% m/v (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil); HCl 20% v/v (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil); I_2 5% m/v (Isifar, Rio de Janeiro, Brasil) em tolueno (Vetec, Rio

de Janeiro, Brasil). Nas determinações do As nas naftas pelo método comparativo, N₂ (AGA, Rio de Janeiro, Brasil) foi usado como gás carreador.

Para a determinação do Mn pelo método comparativo foram utilizados os seguintes reagentes: bromo (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), tetracloreto de carbono (CCl₄, Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e metil isobutil cetona (MIBK- Merck, Darmstadt, Alemanha).

Todos os materiais de vidro e plástico foram lavados com água, deixados em banho de Extran 3 % v/v (48 h), rinsados com água destilada, e colocados em banho de HNO₃ 20% v/v por, no mínimo, 24 h. Antes de usar, esses materiais foram rinsados com água ultra pura e secos em estufa a 40 °C, evitando-se qualquer contato com superfícies metálicas. A contaminação foi sempre checada pelo controle de brancos.

Para os experimentos iniciais e comparativos as amostras de diesel e gasolina comerciais foram coletadas em garrafas de polietileno em postos de combustíveis das cidades do Rio de Janeiro (RJ) e de Vitória (ES), e levadas imediatamente para o laboratório. Amostras de nafta foram fornecidas pela Petrobras e pela Braskem.

2.1.3. Procedimento desenvolvido

As amostras (diesel, gasolina e nafta) foram imediatamente estabilizadas ao coletar. A estabilização foi realizada pela mistura da amostra com propan-1-ol e solução aquosa de HNO₃.

Para a determinação do As as proporções utilizadas foram de 3,6:6,3:0,1, 6,0:3,9:0,1 e 5,5:4,4:0,1 para diesel, gasolina e nafta, respectivamente, utilizando HNO₃ 50% v/v. Um total de 20 µL da microemulsão resultante foi pipetada no forno de grafite, após injeção e secagem a 100°C de 10 µL de solução modificadora de Pd(NO₃)₂. A calibração foi realizada com soluções de calibração aquosas (HNO₃ 0,2% v/v).

Para a determinação de Mn as proporções utilizadas foram de 5,9:4,0:0,1, 6,7:3,2:0,1 e 6,6:3,3:0,1 para diesel, gasolina e nafta, respectivamente. As concentrações de HNO₃ foram de 40%, 75% ou 45% para diesel, gasolina e nafta, respectivamente. Um total de 20 µL da amostra estabilizada foram pipetados no

forno de grafite. A calibração foi realizada com solução padrão aquosa (HNO_3 0,2% v/v).

2.1.4. Procedimentos comparativos

2.1.4.1. Método EPA 3031: determinação de As em diesel [84]

A amostra foi homogeneizada e cerca de 1 g ($\pm 0,0001$ g) foi pesado em um becker. Foi adicionado 1 g de KMnO_4 e misturado, sob aquecimento, até homogeneização. Lentamente e sob agitação, foram gotejados 2,0 mL de H_2SO_4 concentrado. Após o fim da reação, sinalizado pelo fim da produção de gases, a mistura foi deixada resfriar e 4 mL de HNO_3 concentrado foram adicionados, lentamente e sob agitação. Aguardou-se até o fim da reação, indicado pelo término da saída de gases, deixando-se resfriar. Foram então adicionados 20 mL de HCl concentrado. Adicionou-se água para evitar perda de amostra pela ocorrência de espuma em excesso. Após o resfriamento, o becker foi aquecido até não mais haver evolução de gases, controlando-se a temperatura para não ultrapassar 150 °C. O digerido foi filtrado, utilizando-se papel de filtro, sendo o filtrado coletado num becker. O becker de digestão e o papel de filtro, ainda no funil, foram lavados com 5 mL de HCl quente. O volume do filtrado foi diminuído para reduzir o HCl , tanto quanto possível, até aproximadamente 20 mL. O pH foi levado a 7, com a adição de NH_4OH . Foram adicionados 2 g de $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, sob agitação, e um pouco de água ultra-pura. A agitação foi mantida, até não se observar mais precipitação. A mistura foi filtrada em papel de filtro e o filtrado coletado em outro becker. O filtrado foi aquecido para volatilizar a amônia, não excedendo 150 °C, e reduzir o volume. A solução foi resfriada e adicionou-se, gota a gota, HNO_3 concentrado. Após a eliminação de todo gás marrom (NO_2), a solução foi resfriada e transferida para um balão volumétrico de 10,00 mL. Avolumou-se a solução e o As foi determinado por GF AAS.

2.1.4.2.

Determinação de As em gasolina [83]

Foram pipetados 20,0 mL de gasolina, transferidos para um funil de separação de 250 mL. Promoveu-se agitação por 1 min, com 5 mL de solução de I₂ 5% m/v em tolueno. Adicionaram-se 10 mL de HNO₃ 1% v/v, agitando-se por mais 1min. Aguardou-se a separação de fases e coletou-se a fase aquosa em um becker de 100 mL. Repetiu-se a extração com 10 mL de HNO₃ 1% v/v mais duas vezes e os extratos colocados juntos no becker. O volume foi reduzido em chapa de aquecimento até secura, sem deixar ferver. O becker foi retirado da chapa, adicionando-se 5 mL de HNO₃ 1% v/v pelas paredes. A solução fria foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 10,00 mL e avolumada. A determinação de As nesta solução foi realizada por GF AAS, utilizando 10 µL de Ni(NO₃)₂ 1% m/v como modificador.

2.1.4.3.

Método UOP 946-96: determinação de As em nafta [82]

Pesaram-se, exatamente, 100 g ($\pm 0,001$ g) de nafta, transferindo-se para um funil de separação de 500 mL. Fez-se uma extração seqüencial com 15 mL de NaOCl 5% m/v, 15 mL H₂SO₄ 70% v/v e 10 mL água ultra pura. A cada extração corresponderam 5 min de agitação, tomando-se o cuidado de aliviar a pressão várias vezes. Todos os extratos aquosos foram transferidos para o mesmo frasco Kjeldahl de 300 mL. A este frasco foram adicionadas algumas pastilhas de porcelana e, vagorosamente, 25 mL de HNO₃ concentrado, agitando-se. Após deixar a solução em descanso por 30 min à temperatura ambiente, a temperatura foi elevada a 250 °C, com o frasco coberto. Lentamente, a temperatura foi elevada até próximo de 500 °C, não excedendo este valor. A solução foi mantida nesta temperatura até total eliminação do HNO₃ (gases amarronzados). Foi gotejado HNO₃ concentrado até não se observar mais a formação de gases amarronzados (~10 mL), complementando-se com um excesso de 1 mL de HNO₃ concentrado, gota a gota. Adicionaram-se 5 mL de H₂O₂, gota a gota, pela parede do frasco. O frasco foi mantido sob aquecimento por 5 min, após iniciar-se o refluxo. Adicionaram-se mais 5 mL de H₂O₂, gota a gota, pela parede do frasco. O frasco foi resfriado lentamente por 5 min. Vagorosamente, 15 mL de uma solução

saturada de $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ foi adicionada e o frasco foi aquecido novamente até eliminar todos os gases brancos. Após o resfriamento, a solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 50,00 mL, que foi avolumado com água ultra pura e homogeneizado. O branco foi preparado em triplicata, paralelamente às amostras.

Transferiram-se 5,00 mL da solução digerida (ou do branco, no caso da curva de calibração - 0, 5, 10, 15 e 20 ng mL^{-1} de As) para um balão volumétrico de 50,00 mL, adicionando 10 mL de HCl concentrado e 10 mL de solução de KI 10% m/v. Após 1 hora de descanso, avolumou-se com água ultra pura. A concentração de As nesta solução foi determinada por HG AAS, utilizando como redutor NaBH_4 0,6% m/v em NaOH 0,5% m/v e, como solução carreadora HCl 20% v/v.

2.1.4.4.

Método ASTM D3831-90 modificado: determinação de Mn em diesel, gasolina e nafta [106]

A amostra (diesel, gasolina ou nafta) foi homogeneizada e 1,00 mL foi pipetado para um tubo cônico. Adicionaram-se 100 μL de solução de bromo 50% v/v em CCl_4 . A solução foi bem misturada e diluída com 2,00 mL de MIBK. Um total de 20 μL da solução foi injetada no forno de grafite. A calibração foi realizada a partir de soluções de calibração orgânicas, preparada da mesma forma que a amostra, colocando padrão organometálico em seu lugar.

As modificações realizadas em relação ao método ASTM foram usar a técnica de GF AAS no lugar de F AAS e diminuir o fator de diluição (1+2 ao invés de 1+9), do procedimento original. Essas modificações foram necessárias para adequar o limite de detecção do método às amostras.

2.2.

Determinação de Cu, Fe, Ni e V em petróleo utilizando SS-GF AAS

2.2.1.

Instrumentação

As determinações por GF AAS utilizaram um espectrômetro de absorção atômica modelo Zeenit 60 (Analytik Jena, Alemanha), equipado com forno de grafite com aquecimento transversal, correção de fundo por Efeito Zeeman. As amostras foram pesadas em plataformas de grafite (Analytik Jena Part No. 407-152.023), especiais para amostragem de sólidos, e inseridas no tubo para amostragem de sólidos sem abertura para entrada de pipetador (Analytik Jena Part No. 07-8130325). A plataforma de amostra foi inserida no forno com auxílio de um acessório de amostragem sólida modelo SSA 6Z (Analytik Jena). Foram utilizadas, como fonte de radiação, lâmpadas de catodo oco (HCL, Analytik Jena, Alemanha) de Ni, Cu, Fe e V, operando a 5, 2, 6 e 12 mA, respectivamente. A fenda foi fixada em 0,2 nm e as linhas usadas foram 232,0 e 234,6 nm para o Ni, 324,8 nm para o Cu, 248,3 e 302,1 nm para o Fe, e 318,4 e 306,1 nm para o V. O campo magnético foi operado usando o modo 2 campos, a 0,4, 0,8, 0,8 e 0,4 Tesla para Ni, Cu, Fe e V, respectivamente. Uma balança microanalítica modelo AD-4 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, EUA) foi usada para pesagem das amostras. Todas as medidas foram realizadas em modo de absorvância integrada, com 10 s de tempo de integração. Para o método comparativo de Cu e Fe, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica modelo AAS 5 EA (Carl Zeiss, Alemanha), equipado com lâmpada de deutério para correção de fundo e um amostrador automático AS-42; foram usados tubos de grafite com plataforma (Analytik Jena Part No. 407.A81.026); foram usadas lâmpadas de catodo oco (HCL, Analytik Jena, Alemanha) de Cu e Fe, operando em 3 e 5 mA, respectivamente; as fendas foram fixadas em 0,8 e 0,2 nm e as medidas foram realizadas a 324,8 e 344,1 nm para Cu e Fe, respectivamente, em modo de absorvância integrada. Para o método comparativo de Ni e V, foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama modelo 1100B (Perkin Elmer, EUA), equipado com lâmpada de deutério para correção de fundo; como fonte de energia foram usadas lâmpadas de catodo oco (HCL, Analytik Jena, Alemanha) de Ni e V operando a 6 e 15 mA,

respectivamente; as fendas foram fixadas em 0,2 e 0,7 nm e as medidas realizadas a 232,0 e 318,4 nm para Ni e V, respectivamente; todas as medidas foram feitas em altura de pico, com uma janela de observação de 15s.

2.2.2.

Materiais e reagentes

Argônio 99,99% (AGA, Rio de Janeiro, Brasil) foi usado como gás de proteção e como gás carreador. Água ultra pura, obtida através de um sistema Gehaka Master (Gehaka, S. Paulo, Brasil), foi utilizada. Ácido nítrico P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) foi purificado utilizando uma aparelhagem de subdestilação de Teflon^R (Kürner Analysentechnik, Rosenheim, Alemanha). Soluções estoque de Ni, Cu, Fe e V 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ foram preparadas pela diluição adequada de ampola Tritisol (Merck, Darmstadt, Alemanha) com HNO_3 0,2% v/v. Soluções analíticas aquosas foram preparadas posteriormente, por diluições convenientes destas soluções com HNO_3 0,2% v/v. Soluções de calibração organometálicas de Ni, Cu, Fe e V foram preparadas pela diluição adequada da solução estoque (Ni, 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$; Cu, 5000 $\mu\text{g g}^{-1}$; Fe, 5000 $\mu\text{g g}^{-1}$ e V, 100 $\mu\text{g g}^{-1}$) em óleo (Conostan, Houston, EUA) com óleo base 75 (Spex, Metuchen, EUA). Utilizou-se uma solução estoque de $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ 10000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ (Merck, Darmstadt, Alemanha) para preparar uma solução de modificador convencional, consistindo de Pd 1000 ou 1500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ em HNO_3 0,1% v/v e Triton X-100 0,025% v/v (Vetec, Rio de Janeiro, Brazil). O modificador permanente de Ir foi preparado a partir da solução estoque de IrCl_3 5000 $\mu\text{g mL}^{-1}$, em HNO_3 10% v/v (Fluka, Buchs, Switzerland). Para os procedimentos comparativos foram utilizados xileno (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) e um padrão organometálico de Al 1000 $\mu\text{g g}^{-1}$ em óleo (Conostan, Houston, EUA).

Todos os materiais de vidro e plástico foram lavados com água, deixados em banho de Extran 3 % v/v (48 h), rinsados com água destilada e colocados em banho de HNO_3 20% v/v por, no mínimo, 24 h. Antes de usar, esses materiais foram rinsados com água ultra pura e secos em estufa a 40 °C, evitando-se qualquer contato com superfícies metálicas. A contaminação foi sempre checada pelo controle de brancos.

As amostras de petróleo, cujas viscosidades apresentavam-se entre 8 e 900 mPas a 60°C, foram fornecidas pela Petrobras. Os materiais certificados de referência NIST 1634c (Trace Elements in Fuel Oil) e NIST 1085a (Wear-Metals in Oil) foram usados para os testes de exatidão. De acordo com as informações no catálogo de referência desses materiais, massas mínimas de 1 e 0,5 g, respectivamente, devem ser usadas para que os resultados das medidas sejam representativos e o NIST 1634c precisa ser aquecido para uma melhor homogeneização antes da amostragem. Além desses materiais certificados, foram usados também os materiais de referência ASTM CO 0403, CO 0311 e CO 0504, para a checagem da exatidão. Todos os resultados são médias de, no mínimo, triplicatas.

2.2.3. Procedimento desenvolvido

A amostra de petróleo foi agitada manualmente para homogeneização. Não foi necessário promover aquecimento das amostras, visto que todas apresentavam uma fluidez que permitia uma boa homogeneização à temperatura ambiente. Uma alíquota do petróleo foi transferida para a plataforma de amostra e pesada na microbalança analítica. A transferência foi feita com a ajuda de ponteira de micropipeta, que foi primeiramente mergulhada na amostra e depois, sutilmente, tocada na superfície da plataforma. As massas utilizadas variaram de acordo com o elemento: para Cu e Fe, 0,10 a 3,00 mg; para Ni, de 0,10 a 0,60 mg e, para V, de 0,10 a 1,50 mg.

Foram utilizados 20 μL de modificador convencional de Pd 1500 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Ni e 1000 $\mu\text{g mL}^{-1}$ para Cu, Fe e V (em HNO_3 0,2% v/v e Triton X-100 0,025% v/v), pipetando-se a solução modificadora sobre a amostra na plataforma. A plataforma foi inserida no forno de grafite com o auxílio do acessório de amostragem sólida. A calibração foi realizada de modo similar às amostras, pesando-se massas crescentes da solução padrão aquosa. As soluções de calibração utilizadas foram: Cu 200 ng mL^{-1} ; Fe 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$; Ni 10 $\mu\text{g mL}^{-1}$ e V 50 $\mu\text{g mL}^{-1}$.

2.2.4. Procedimentos comparativos

2.2.4.1. Determinação de Cu e Fe em petróleo [108]

A amostra de petróleo foi homogeneizada manualmente e uma alíquota de aproximadamente 1,0 g ($\pm 0,0001$ g) foi pesada em um tubo de fundo cônico de polietileno (Sarsted, Berlim, Alemanha), com 15 mL de capacidade. A alíquota foi diluída com xileno para 5,00 ou 10,00 mL, para determinação de Cu ou Fe, respectivamente. A solução foi homogeneizada e 20 μ L foram analisados em espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite. As soluções de calibração foram preparadas por diluição conveniente do padrão organometálico de Cu ou de Fe com xileno. As medidas foram realizadas a 324,8 nm para Cu e a 344,1 nm para Fe, usando fonte contínua de deutério como corretor de fundo.

2.2.4.2. Método ASTM 5863-B: determinação de Ni e V em petróleo [107]

A amostra de petróleo foi homogeneizada manualmente e uma alíquota de aproximadamente 1,0 g ($\pm 0,0001$ g) foi pesada em um tubo de fundo cônico de polietileno (Sarsted, Berlim, Alemanha) com 15 mL de capacidade.

Para a determinação de Ni a alíquota foi diluída com xileno para 5,00 mL e homogeneizada. Esta solução foi analisada em espectrômetro de absorção atômica com chama de ar/acetileno.

Para a determinação de V adicionou-se à alíquota pesada de petróleo aproximadamente 0,075 g de padrão organometálico de Al 1000 μ g g⁻¹ em óleo. A mistura foi diluída com xileno para 5,00 mL e homogeneizada. Esta solução foi analisada em espectrômetro de absorção atômica com chama de óxido nitroso/acetileno.

As soluções de calibração foram preparadas por diluição conveniente do padrão organometálico de Ni ou de V com xileno, sendo que para o V adicionou-se Al organometálico na mesma concentração utilizada nas soluções das amostras. As medidas foram realizadas usando corretor de fundo de fonte contínua de deutério.