

### 3 Resultados e Discussões

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

##### 3.1.1. Estabilidade do As e Mn nas amostras

A estabilidade do As foi investigada utilizando as amostras de diesel, gasolina e nafta enriquecidas com a adição de As inorgânico e orgânico. Em relação ao As inorgânico, foi utilizada solução de trabalho de  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ , preparadas a partir da diluição da solução estoque de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  com propan-1-ol. Já para o As orgânico, foram utilizadas soluções de trabalho de, aproximadamente,  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ , preparadas a partir da diluição do padrão  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  em óleo com n-hexano. Preparava-se uma solução composta por 9,9 mL da amostra com 0,1 mL do padrão de As  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$ , obtendo-se uma amostra com adição de 100 ng de As por mL.

Já para o Mn, sua estabilidade foi investigada utilizando-se amostras de diesel e gasolina *in natura*. Para o estudo com as amostras de nafta, foram adicionados Mn inorgânico e orgânico (em tubos diferentes), visto que os baixos níveis originais de Mn na nafta não permitiram o estudo na amostra *in natura*, isto é, não enriquecida com Mn. Em relação ao padrão de Mn inorgânico, foi utilizada solução de trabalho de  $500 \text{ ng mL}^{-1}$ , preparada a partir da diluição da solução estoque de  $1000 \mu\text{g mL}^{-1}$  com propan-1-ol. Quanto ao Mn orgânico, foi utilizada solução de trabalho de aproximadamente  $500 \text{ ng mL}^{-1}$ , preparada a partir da diluição do padrão  $100 \mu\text{g g}^{-1}$  em óleo base com n-hexano, misturando-se então 0,1 mL da solução de trabalho com 9,9 mL da nafta obtendo-se concentração final de Mn de  $5 \text{ ng mL}^{-1}$ .

As amostras foram transferidas para cubetas de diferentes materiais (polietileno, Teflon<sup>R</sup> e vidro), todas com aproximadamente mesma geometria e capacidade. A partir do momento em que a amostra foi transferida para a cubeta,

foram realizadas medidas periodicamente. Os programas de temperatura utilizados para o estudo de estabilidade do As e do Mn estão mostrados na Tabela 4 e na Tabela 5, respectivamente. Deve-se ressaltar que estes programas não são os otimizados, uma vez que sinais relativos são suficientes para esta etapa do trabalho. Para o diesel foi utilizado um programa de temperatura distinto do utilizado para gasolina e nafta, devido aos estudos terem mostrado a necessidade de secagem mais lenta para o diesel. Para evitar a evaporação das amostras, as cubetas foram tampadas após cada medida. Além disso, para compensar qualquer evaporação ocorrida, as cubetas foram pesadas imediatamente antes e após de cada medida e um fator de evaporação foi utilizado nos cálculos. Visto que para algumas amostras as medidas foram realizadas em dias diferentes, utilizaram-se curvas de calibração aquosas como referência para a normalização dos resultados.

Para o As utilizou-se, como modificador de matriz, 10  $\mu\text{g}$  de paládio, pipetando-se para o forno, 10  $\mu\text{L}$  da solução modificadora de Pd 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , procedendo-se a secagem desta solução (à 100  $^{\circ}\text{C}$  por 5 s) antes da pipetagem dos 20  $\mu\text{L}$  da amostra. Para o Mn, neste estudo não foi utilizado modificador de matriz.

Tabela 4: Programa de temperatura utilizado nos estudos de estabilidade do As em diesel, gasolina e nafta.

Etapa	Diesel			Gasolina e nafta			Gás inerte*
	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rampa ( $^{\circ}\text{C/s}$ )	Permanência (s)	Temp. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Rampa ( $^{\circ}\text{C/s}$ )	Permanência (s)	
Secagem	120	5	20	100	5	10	Max.
Secagem	220	1	10	200	2	5	Max.
Pirólise	1200	50	20	1200	50	20	Max.
Auto-zero	1200	0	5	1200	0	5	Stop
Atomização	2500	FP*	3	2500	FP*	3	Stop
Limpeza	2650	1000	2	2650	1000	2	Max.

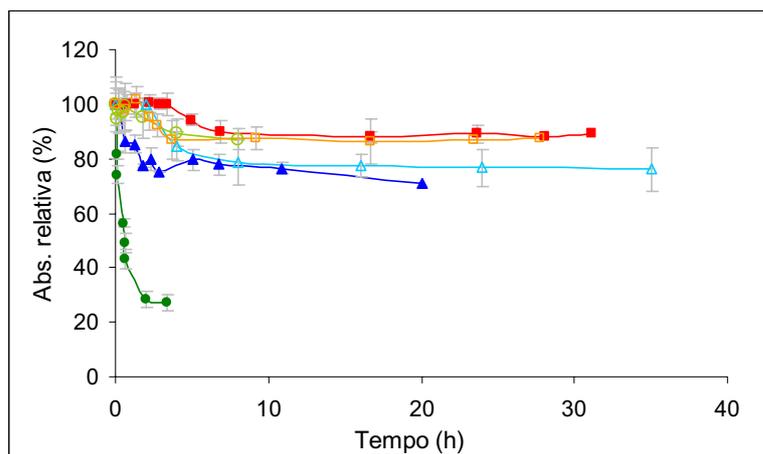
\*FP: full power; \*\* Max.= 2 L h<sup>-1</sup>

Tabela 5: Programa de temperatura utilizado nos estudos de estabilidade do Mn em diesel, gasolina e nafta.

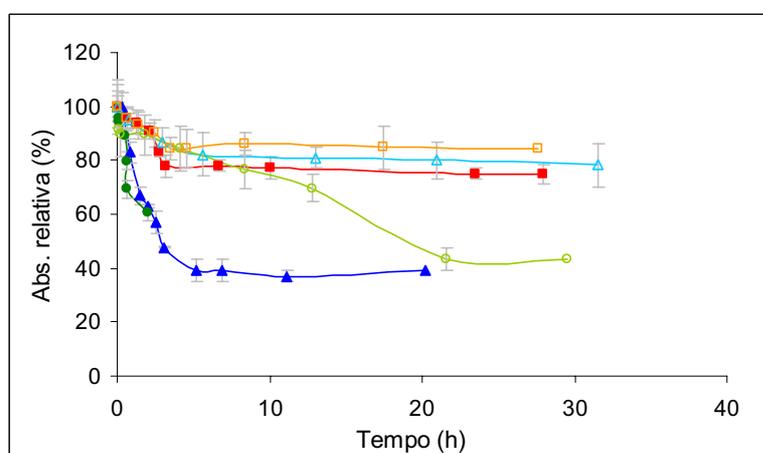
Etapa	Diesel			Gasolina e nafta			Gás inerte*
	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)	
Secagem	120	5	20	100	5	5	Max.
Secagem	220	1	10	200	3	10	Max.
Pirólise	1000	100	20	1000	100	20	Max.
Auto-zero	1000	0	5	1000	0	5	Stop
Atomização	2400	2000	3	2300	2000	3	Stop
Limpeza	2550	500	2	2550	500	2	Max.

\* Max. = 2 L h<sup>-1</sup>

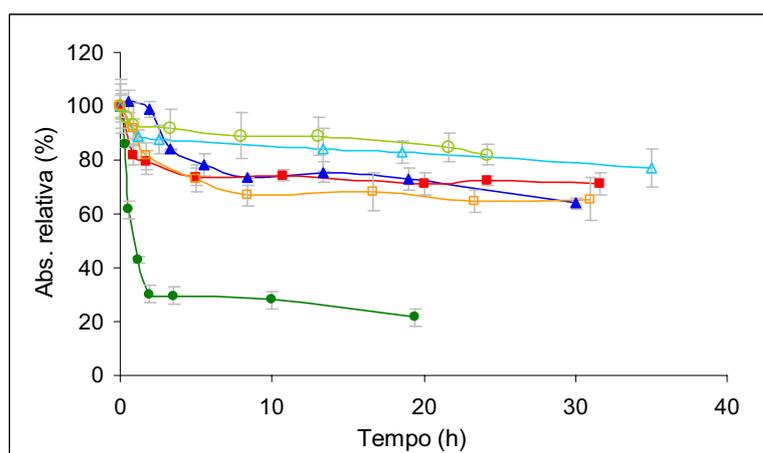
Quedas significativas do sinal com o tempo foram observadas para ambas as espécies de As e Mn em todas as amostras e cubetas (Figura 2 e Figura 3, respectivamente). Em geral, para o As houve uma queda maior para o As inorgânico do que para o orgânico, bem como para a nafta e a gasolina do que para o diesel; em relação ao tipo de material dos reservatórios, o polietileno (Figura 2a) mostrou quedas menos pronunciadas em relação ao vidro (Figura 2b) e ao Teflon<sup>R</sup> (Figura 2c), com exceção do As inorgânico em nafta. Para o Mn houve uma queda maior para a nafta, seguida pelo diesel e pela gasolina e não houve diferença apreciável em relação ao tipo de material dos reservatórios.



(a)



(b)



(c)

Figura 2: Estabilidade do As inorgânico em amostras de (■) diesel, (▲) gasolina e (●) nafta; e do As orgânico em amostras de (□) diesel, (△) gasolina e (○) nafta em cubetas de (a) polietileno, (b) vidro e (c) Teflon<sup>R</sup>.

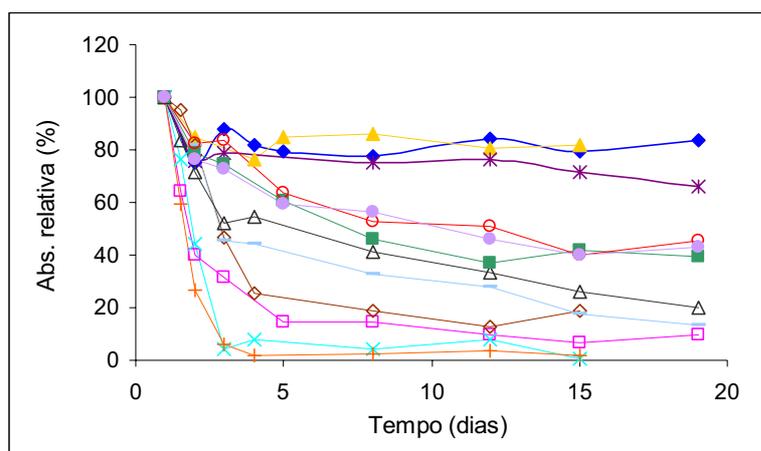


Figura 3: Estabilidade do Mn em cubetas de polietileno: amostras de (■) diesel, (◆) gasolina, (□) nafta com Mn inorgânico e (+) nafta com Mn orgânico; cubetas de Teflon<sup>R</sup>: amostras de (○) diesel, (▲) gasolina, (×) nafta com Mn inorgânico e (-) nafta com Mn orgânico; e em cubetas de vidro: amostras de (●) diesel, (\*) gasolina, (◇) nafta com Mn inorgânico e (Δ) nafta com Mn orgânico.

O mesmo estudo de estabilidade foi realizado para o As em gasolina *in natura*, ou seja, sem qualquer adição externa de analito, usando-se para a determinação tanto a medida direta por GF AAS como um método comparativo [83], que utiliza extração para a fase aquosa. A amostra de gasolina foi armazenada em um tubo de fundo cônico de polietileno (Sarsted, Berlin, Alemanha), com 50,0 mL de capacidade e as alíquotas foram retiradas para análise direta e para a extração em diferentes tempos. Os resultados (Figura 4) mostraram-se semelhantes aos já obtidos, excluindo a possibilidade das perdas estarem relacionadas à análise direta de solução orgânica em forno de grafite. Experimentos com diesel e nafta sem adição de analito não foram realizados, devido aos baixos níveis de As nessas amostras.

Assim, as quedas de sinal podem ser atribuídas a perdas do analito pela adsorção nas paredes dos recipientes. Esta instabilidade já vem sendo reportada na literatura para vários elementos em nível traço, em diversas matrizes orgânicas [36-40,42,43].

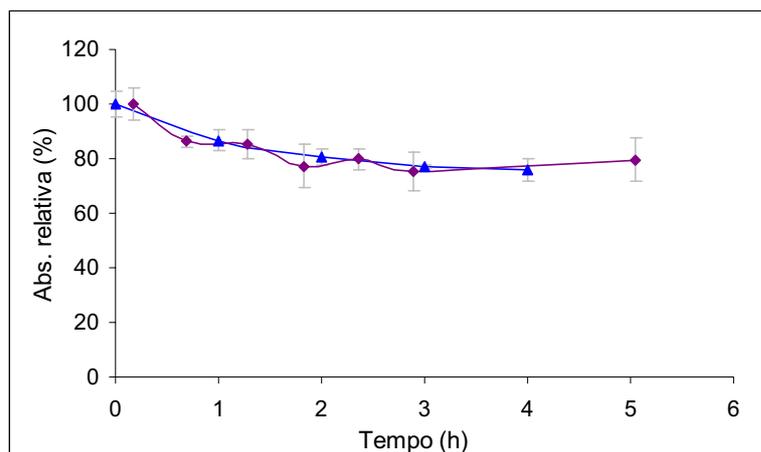


Figura 4: Estabilidade do As em amostra de gasolina *in natura*, sem adição de analito, determinado (▲) diretamente por GF AAS e (◆) pelo método comparativo de extração para fase aquosa.

Com o intuito de evitar tais perdas, iniciou-se o estudo da estabilização das amostras pela formação de sistemas de três componentes, preparados pela mistura de volumes apropriados da amostra, de propan-1-ol e de solução aquosa de  $\text{HNO}_3$ , formando uma microemulsão. Em busca da melhor composição da microemulsão, bem como do programa de temperatura, realizou-se experimentos com base na otimização multivariada.

### 3.1.2. Otimização dos procedimentos propostos

A otimização da composição da microemulsão e do programa de temperatura, para cada elemento e para cada tipo de amostra, foi realizada utilizando-se métodos multivariados. Para o As manteve-se a massa de modificador de paládio em  $10 \mu\text{g}$  e para Mn não utilizou-se modificador de matriz.

As variáveis estudadas, relacionadas à composição da microemulsão, foram a concentração final de ácido nítrico e a proporção amostra/propan-1-ol. O volume da solução de  $\text{HNO}_3$  e o volume total da microemulsão foram mantidos constantes em  $100 \mu\text{L}$  e  $10,0 \text{ mL}$ , respectivamente. A temperatura de pirólise e a temperatura de atomização foram as variáveis otimizadas, relacionadas ao

programa de temperatura. Para o As também foi estudada a rampa de pirólise. A resposta acompanhada foi a absorvância integrada, considerando-se como ótimo o sinal máximo.

Em princípio, foi realizado um planejamento fatorial completo ( $2^n$ ), com  $n$  fatores e dois níveis: (-1), baixo e (+1), alto. Um total de 32 ( $2^5$ ) experimentos foram realizados para o As e de 16 ( $2^4$ ) experimentos foram realizados para o Mn, em triplicata e de modo randômico, obedecendo à combinação fornecida pelo planejamento fatorial completo para cinco fatores e dois níveis (Tabela 6) e quatro fatores e dois níveis (Tabela 7) para o As e o Mn, respectivamente. Este planejamento trabalha com o modelo linear. Os dados foram analisados utilizando o software de estatística Statistica 6.0 Statsoft (planejamento  $2^{(k-p)}$  Standard Design) e a literatura [104]. A Tabela 8 e a Tabela 9 mostram as variáveis estudadas e o valor de seus níveis para cada elemento e amostra.

Tabela 6: Planejamento fatorial completo para cinco fatores (variáveis) e dois níveis ( $2^5$ ).

Experimento	Variáveis				
	A	B	C	D	E
1	-1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1	-1	-1
7	-1	+1	+1	-1	-1
8	+1	+1	+1	-1	-1
9	-1	-1	-1	+1	-1
10	+1	-1	-1	+1	-1
11	-1	+1	-1	+1	-1
12	+1	+1	-1	+1	-1
13	-1	-1	+1	+1	-1
14	+1	-1	+1	+1	-1
15	-1	+1	+1	+1	-1
16	+1	+1	+1	+1	-1
17	-1	-1	-1	-1	+1
18	+1	-1	-1	-1	+1
19	-1	+1	-1	-1	+1
20	+1	+1	-1	-1	+1
21	-1	-1	+1	-1	+1
22	+1	-1	+1	-1	+1
23	-1	+1	+1	-1	+1
24	+1	+1	+1	-1	+1
25	-1	-1	-1	+1	+1
26	+1	-1	-1	+1	+1
27	-1	+1	-1	+1	+1
28	+1	+1	-1	+1	+1
29	-1	-1	+1	+1	+1
30	+1	-1	+1	+1	+1
31	-1	+1	+1	+1	+1
32	+1	+1	+1	+1	+1

Tabela 7: Planejamento fatorial completo para quatro fatores (variáveis) e dois níveis ( $2^4$ ).

Experimento	Variáveis			
	A	B	C	D
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1

Tabela 8: Variáveis estudadas, e seus níveis, para a otimização do procedimento de determinação de As em derivados do petróleo pelo planejamento fatorial completo  $2^5$ .

Variáveis	Níveis					
	Diesel		Gasolina		Nafta	
	-1	+1	-1	+1	-1	+1
(A) Rampa de pirólise ( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ )	50	100	50	100	50	100
(B) Temp. pirólise ( $^{\circ}\text{C}$ )	900	1300	900	1300	900	1300
(C) Temp. atomização ( $^{\circ}\text{C}$ )	2400	2600	2400	2600	2400	2600
(D) $\text{HNO}_3$ na microemulsão (% v/v)	0,4	0,8	0,4	0,8	0,4	0,8
(E) Proporção amostra/propan-1-ol	0,40	0,67	0,50	1,45	0,50	1,72

Tabela 9: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de Mn em derivados do petróleo pelo planejamento fatorial completo  $2^4$ .

Variáveis	Níveis					
	Diesel		Gasolina		Nafta	
	-1	+1	-1	+1	-1	+1
(A) Temp. pirólise ( $^{\circ}\text{C}$ )	900	1200	900	1200	900	1200
(B) Temp. atomização ( $^{\circ}\text{C}$ )	2300	2500	2300	2500	2300	2500
(C) $\text{HNO}_3$ na microemulsão (% v/v)	0,4	0,8	0,4	0,8	0,4	0,8
(D) Proporção amostra/propan-1-ol	0,40	1,06	0,72	1,41	0,72	1,41

Os resultados deste planejamento mostraram que, para o As em todos os tipos de amostra, a variável rampa de pirólise não se mostrou estatisticamente significativa ( $p > 0,05$ ) e, em contraste, as variáveis temperatura de pirólise e atomização, concentração do  $\text{HNO}_3$  e proporção amostra/propan-1-ol apresentaram-se significativamente importantes. Para o Mn em todos os tipos de amostra todas as variáveis estudadas apresentaram-se significativamente importantes. Porém, os valores dos coeficientes de correlação ( $R^2$ ) ajustados mostraram-se pequenos ( $< 0,50$ ) e os test-F apresentaram falta de ajuste para os dois elementos em todas as amostras, indicando que o modelo linear proposto não estava adequado.

Com o objetivo de buscar um modelo que explique melhor o comportamento das variáveis estudadas, foi utilizado o planejamento composto central, que fornece um modelo quadrático. A variável rampa de pirólise estudada para o As, indicada como não significativamente importante, no planejamento linear, foi mantida constante, em  $100^{\circ}\text{C s}^{-1}$ .

Trabalhando as variáveis temperatura de pirólise e atomização, concentração do  $\text{HNO}_3$  e proporção amostra/propan-1-ol foram realizados 16 ( $2^4$ ) experimentos relacionados ao planejamento fatorial completo, com os pontos de coordenadas -1 (baixo) ou +1 (alto), 8 ( $2 \times 4$ ) experimentos axiais (estrela), cujos os pontos possuem todas as coordenadas nulas, exceto uma com valor  $\alpha$  ( $\alpha = \pm (2^4)^{1/4} = \pm 2$ ) e 5 experimentos realizados no ponto central. Um total de 29 experimentos foram realizados em triplicata e de modo randômico, obedecendo a combinação fornecida pelo planejamento composto central para quatro fatores

(Tabela 10). Os diferentes níveis utilizados neste planejamento para a determinação de As em diesel (Tabela 11), gasolina (Tabela 12) e nafta (Tabela 13) e de Mn em diesel (Tabela 14), gasolina (Tabela 15) e nafta (Tabela 16) estão apresentados a seguir.

Tabela 10: Planejamento composto central para quatro fatores (variáveis).

Experimento	Variáveis			
	A	B	C	D
1	-1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1	-1
3	-1	+1	-1	-1
4	+1	+1	-1	-1
5	-1	-1	+1	-1
6	+1	-1	+1	-1
7	-1	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1	-1
9	-1	-1	-1	+1
10	+1	-1	-1	+1
11	-1	+1	-1	+1
12	+1	+1	-1	+1
13	-1	-1	+1	+1
14	+1	-1	+1	+1
15	-1	+1	+1	+1
16	+1	+1	+1	+1
17	0	0	0	0
18	0	0	0	0
19	0	0	0	0
20	0	0	0	0
21	0	0	0	0
22	-2	0	0	0
23	+2	0	0	0
24	0	-2	0	0
25	0	+2	0	0
26	0	0	-2	0
27	0	0	+2	0
28	0	0	0	-2
29	0	0	0	+2

Tabela 11: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados no planejamento composto central, para a otimização do procedimento de determinação de As em diesel.

Variáveis	Níveis				
	-2	-1	0	+1	+2
(A) Temperatura de pirólise (°C)	800	900	1000	1100	1200
(B) Temperatura de atomização (°C)	2450	2500	2550	2600	2650
(C) HNO <sub>3</sub> na microemulsão (% v/v)	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75
(D) Proporção diesel/propan-1-ol	0,31	0,40	0,49	0,58	0,67

Tabela 12: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados no planejamento composto central, para a otimização do procedimento de determinação de As em gasolina.

Variáveis	Níveis				
	-2	-1	0	+1	+2
(A) Temperatura de pirólise (°C)	500	700	900	1100	1300
(B) Temperatura de atomização (°C)	2450	2500	2550	2600	2650
(C) HNO <sub>3</sub> na microemulsão (% v/v)	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75
(D) Proporção gasolina/propan-1-ol	0,70	1,04	1,38	1,72	2,06

Tabela 13: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados no planejamento composto central para a otimização do procedimento de determinação de As em nafta.

Variáveis	Níveis				
	-2	-1	0	+1	+2
(A) Temperatura de pirólise (°C)	725	850	975	1100	1225
(B) Temperatura de atomização (°C)	2350	2425	2500	2575	2650
(C) HNO <sub>3</sub> na microemulsão (% v/v)	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75
(D) Proporção nafta/propan-1-ol	0,70	1,04	1,38	1,72	2,06

Tabela 14: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados no planejamento composto central para a otimização do procedimento de determinação de Mn em diesel.

Variáveis	Níveis				
	-2	-1	0	+1	+2
(A) Temperatura de pirólise (°C)	500	700	900	1100	1300
(B) Temperatura de atomização (°C)	2225	2300	2375	2450	2525
(C) HNO <sub>3</sub> na microemulsão (% v/v)	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75
(D) Proporção diesel/propan-1-ol	0,30	0,70	1,11	1,51	1,91

Tabela 15: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados no planejamento composto central para a otimização do procedimento de determinação de Mn em gasolina.

Variáveis	Níveis				
	-2	-1	0	+1	+2
(A) Temperatura de pirólise (°C)	800	900	1000	1100	1200
(B) Temperatura de atomização (°C)	2225	2300	2375	2450	2525
(C) HNO <sub>3</sub> na microemulsão (% v/v)	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75
(D) Proporção gasolina/propan-1-ol	0,72	1,06	1,41	1,75	2,10

Tabela 16: Variáveis estudadas e seus respectivos níveis utilizados no planejamento composto central para a otimização do procedimento de determinação de Mn em nafta.

Variáveis	Níveis				
	-2	-1	0	+1	+2
(A) Temperatura de pirólise (°C)	800	900	1000	1100	1200
(B) Temperatura de atomização (°C)	2225	2300	2375	2450	2525
(C) HNO <sub>3</sub> na microemulsão (% v/v)	0,15	0,30	0,45	0,60	0,75
(D) Proporção nafta/propan-1-ol	0,72	1,06	1,41	1,75	2,10

Os dados foram analisados utilizando o software Statistica 6.0 Statsoft (Central Composite, Non-factorial, Surface Designs) e a literatura [104]. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) ajustado, obtido pelo planejamento composto central para o As em diesel foi de 0,731, ou seja, 73,1% da variação ao redor da média pode ser explicada por este modelo. Para o As em gasolina e em nafta os

valores de  $R^2$  ajustados foram 0,720 e 0,747, respectivamente. Para o Mn em diesel, em gasolina e em nafta os valores de  $R^2$  ajustados foram 0,824, 0,803 e 0,730, respectivamente. Assim, o modelo mostrou-se adequado para a otimização das variáveis estudadas para os dois elementos nos diferentes meios, já que valores superiores a 70% são considerados aceitáveis por se tratar de análises traço.

A Tabela 17 e a Tabela 18 apresentam os valores dos coeficientes de regressão das variáveis estatisticamente significativas para o As e para o Mn, respectivamente, em cada amostra.

Para o As (Tabela 17) em diesel, as variáveis significativas com comportamento linear foram temperatura de pirólise ( $T_p$ ) e proporção diesel/propan-1-ol (a/p); com comportamento quadrático, foram a temperatura de atomização ( $T_a$ ) e a proporção diesel/propan-1-ol, além das interações entre temperatura de pirólise e o percentual de  $HNO_3$  e entre temperatura de pirólise e proporção diesel/propan-1-ol. Em gasolina, as variáveis significativas com comportamento linear foram a concentração do  $HNO_3$  e a proporção gasolina/propan-1-ol (a/p), enquanto que as outras variáveis apresentaram comportamento quadrático. Em nafta, todas variáveis apresentaram comportamento linear significativo, enquanto que a temperatura de pirólise também apresentou comportamento quadrático significativo, além das interações entre temperatura de pirólise e temperatura de atomização, temperatura de pirólise e proporção nafta/propan-1-ol e temperatura de atomização e percentual de  $HNO_3$ .

Para o Mn (Tabela 18) em diesel, as variáveis com comportamento linear significativo foram a temperatura de pirólise ( $T_p$ ), a temperatura de atomização ( $T_a$ ) e a proporção diesel/propan-1-ol (a/p), enquanto que todas as variáveis apresentaram comportamento quadrático significativamente importante. Em gasolina, apenas o percentual de  $HNO_3$  não apresentou comportamento linear significativo e a proporção gasolina/propan-1-ol não apresentou comportamento quadrático significativo; as interações entre temperatura de pirólise e temperatura de atomização, temperatura de pirólise e proporção gasolina/propan-1-ol e temperatura de atomização e percentual de  $HNO_3$  mostraram-se significativamente importantes. Em nafta, a variável temperatura de pirólise não apresentou comportamento linear significativo, enquanto que apenas a proporção

nafta/propan-1-ol apresentou comportamento quadrático significativo; a interação temperatura de atomização e percentual de HNO<sub>3</sub> também se mostrou significativa.

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.

Amostra	Coeficientes de Regressão <sup>a</sup>												
	Interc.	Tp <sup>2</sup>	Ta <sup>2</sup>	HNO <sub>3</sub> <sup>2</sup>	(a/p) <sup>2</sup>	Tp	Ta	HNO <sub>3</sub>	a/p	Tp.Ta	Tp. HNO <sub>3</sub>	Tp.a/p	Ta. HNO <sub>3</sub>
D	0,2907	ns	0,0065	ns	-0,0056	-0,0042	ns	ns	0,0104	ns	-0,0062	0,0060	ns
G	0,2791	-0,0048	-0,0039	-0,0060	-0,0124	ns	ns	-0,0046	0,0088	ns	Ns	ns	ns
N	0,2363	-0,0031	ns	ns	ns	0,0019	0,0044	-0,0029	0,0029	-0,0033	Ns	-0,0026	-0,0050

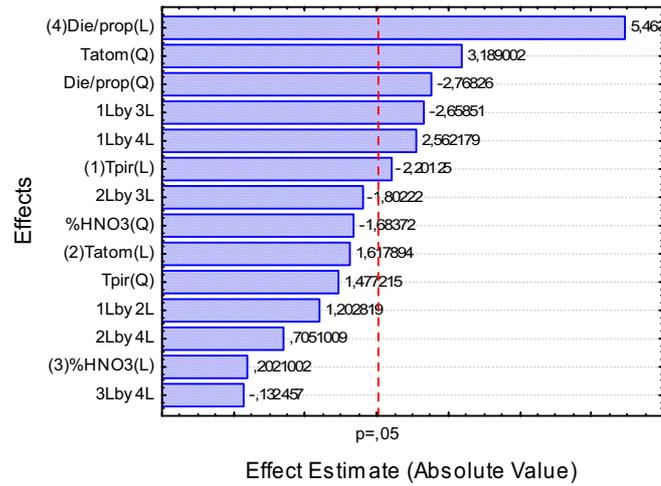
<sup>a</sup> Interc., Tp, Ta, HNO<sub>3</sub>, a/p e ns refere-se a interseção, temperatura de pirólise, temperatura de atomização, % de HNO<sub>3</sub> na microemulsão, proporção amostra/propan-1-ol e não significativo, respectivamente.

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.

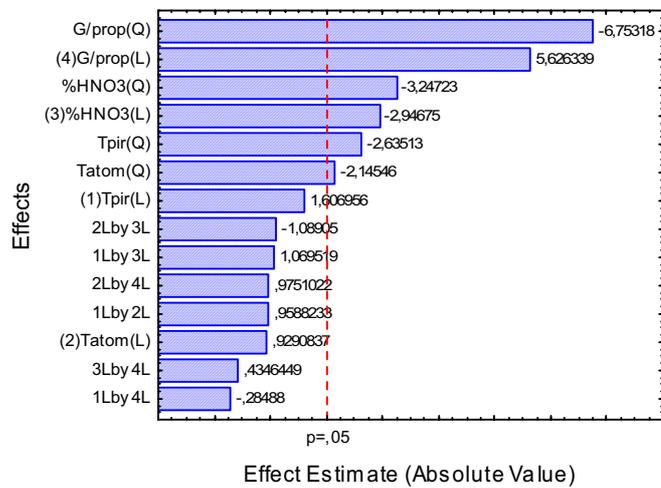
Amostra	Coeficientes de Regressão <sup>a</sup>												
	Interc.	Tp <sup>2</sup>	Ta <sup>2</sup>	HNO <sub>3</sub> <sup>2</sup>	(a/p) <sup>2</sup>	Tp	Ta	HNO <sub>3</sub>	a/p	Tp.Ta	Tp. HNO <sub>3</sub>	Tp.a/p	Ta. HNO <sub>3</sub>
D	14,6452	-0,1673	-0,4894	-0,3317	-0,3581	0,2871	0,9036	ns	0,4097	ns	ns	ns	ns
G	3,8540	-0,0593	-0,0844	-0,0413	ns	-0,0606	-0,1300	ns	-0,2432	0,0626	ns	-0,0515	0,0487
N	15,5781	ns	ns	ns	0,0993	ns	-0,4254	-0,2123	-0,3175	ns	ns	ns	0,1656

<sup>a</sup> Interc., Tp, Ta, HNO<sub>3</sub>, a/p e ns refere-se a interseção, temperatura de pirólise, temperatura de atomização, % de HNO<sub>3</sub> na microemulsão, proporção amostra/propan-1-ol e não significativo, respectivamente.

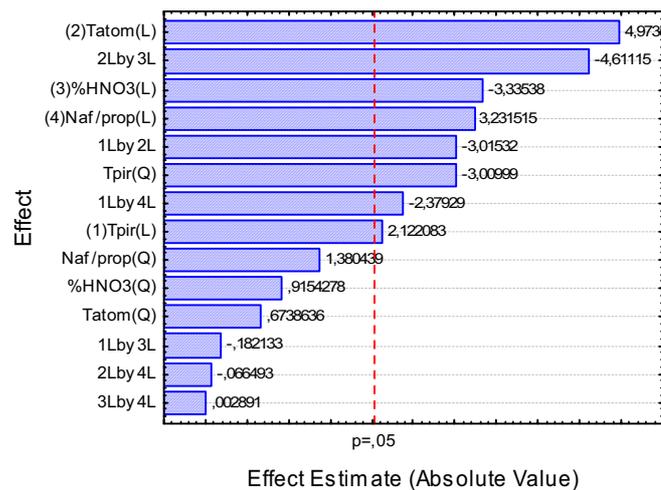
Um modo mais fácil e usual de se visualizar quais as variáveis e interações foram estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) é através dos diagramas de Pareto, que estão apresentados para o As em diesel (Figura 5a), gasolina (Figura 5b) e nafta (Figura 5c) e para Mn em diesel (Figura 6a), gasolina (Figura 6b) e nafta (Figura 6c).



(a)

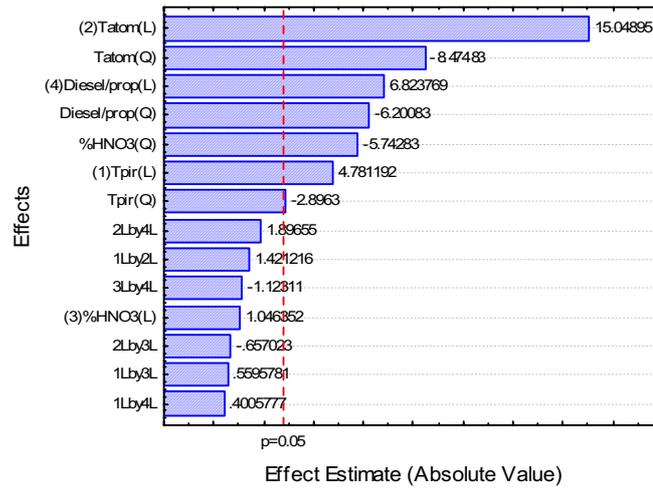


(b)

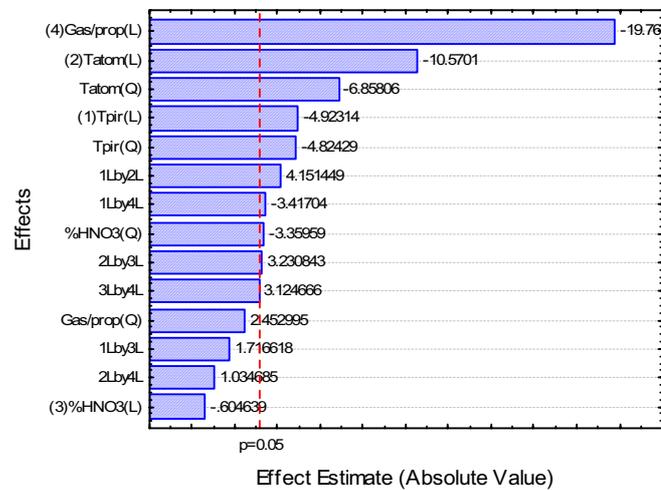


(c)

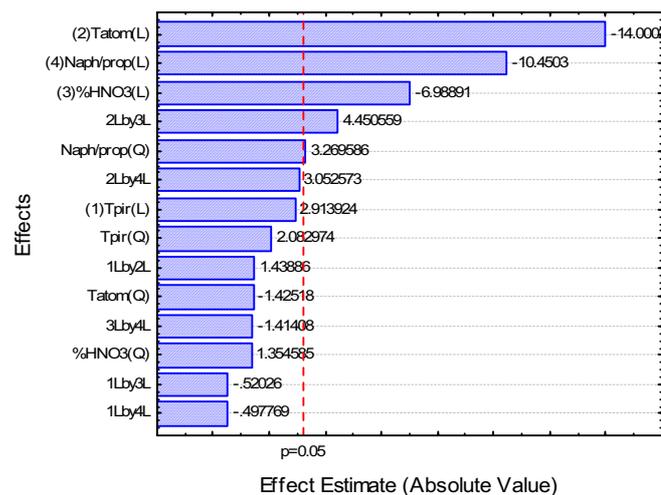
Figura 5: Diagramas de Pareto dos efeitos padronizados pelo planejamento composto central para a determinação de As em amostras de (a) diesel, (b) gasolina e (c) nafta estabilizadas como microemulsão. (L) e (Q): comportamento linear e quadrático, respectivamente.



(a)



(b)



(c)

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.

Os valores otimizados estão apresentados na Tabela 19 para o As e na Tabela 20 para o Mn. Pode-se verificar que o ponto ótimo de todas as variáveis para todas as amostras estabilizadas como microemulsão estão dentro dos limites estudados (-2 a +2), valendo lembrar que o volume da solução de HNO<sub>3</sub> e o volume total da microemulsão foram mantidos constantes em 100 µL e 10,0 mL, respectivamente.

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.

Variáveis	Diesel		Gasolina		Nafta	
	cod.	real	cod.	real	cod.	real
Temperatura de pirólise (°C)	0,082	1008	0,237	947	0,713	1064
Temperatura de atomização (°C)	-0,328	2534	0,433	2572	-0,514	2461
HNO <sub>3</sub> na microemulsão (% v/v)	0,143	0,47	-0,396	0,39	0,276	0,49
Proporção gasolina/propan-1-ol	0,922	3,6/6,3	0,369	6,0/3,9	-0,369	5,5/4,4

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.

Variáveis	Diesel		Gasolina		Nafta	
	cod.	real	cod.	real	cod.	real
Temperatura de pirólise (°C)	1,30	1116	-2,00	800	-0,48	952
Temperatura de atomização (°C)	1,18	2464	-1,17	2287	0,76	2432
HNO <sub>3</sub> na microemulsão (% v/v)	-0,02	0,45	-0,35	0,40	1,99	0,75
Proporção gasolina/propan-1-ol	0,86	5,9/4,0	2,00	6,7/3,2	1,65	6,6/3,3

Deve-se observar, também, que os valores reais de temperatura apresentados na Tabela 19 e na Tabela 20 não precisam (ou devem) ser tomados exatamente, visto que os equipamentos não possuem tal sensibilidade no ajuste de temperatura, e seu deslocamento para valores um pouco acima ou abaixo não muda significativamente a resposta, o que pode ser depreendido das equações das

superfícies de respostas cujos coeficientes de regressão estão apresentados na Tabela 17 e na Tabela 18.

As temperaturas e rampas de secagem foram otimizadas de forma univariada, de modo a permitir uma completa evaporação do solvente, sem projeção da amostra, em um mínimo tempo. As rampas de atomização foram otimizadas levando em conta a forma do sinal analítico, dentro de 4s de integração. Para as amostras de diesel foi necessária uma rampa de secagem mais lenta e uma temperatura de secagem mais alta do que para as amostras de gasolina e nafta com o intuito de se evitar a projeção da amostra durante a etapa de pirólise. Os programas de temperatura otimizados para as determinações de As e de Mn em diesel, gasolina e nafta estabilizadas como microemulsão estão mostrados na Tabela 21 e na Tabela 22, respectivamente.

Tabela 21: Programas de temperatura otimizados para as determinações de As em diesel, gasolina e nafta estabilizadas como microemulsão.

Etapa	Diesel			Gasolina			Nafta			Gás inerte**
	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Tempo (s)	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Tempo (s)	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Tempo (s)	
Secagem	100	1	5	75	1	5	75	1	5	Max.
Secagem	200	1	5	100	2	3	100	2	3	Max.
Secagem	-	-	-	150	10	2	150	10	2	Max.
Pirólise	1008	100	15	947	100	25	1064	100	10	Max.
Auto-zero	1008	0	5	947	0	5	1064	0	5	Stop
Atomização	2534	FP*	3	2572	FP*	3	2461	FP*	3	Stop
Limpeza	2650	1000	2	2650	1000	2	2600	1000	2	Max.

\*FP: full power; \*\*Max.= 2 L h<sup>-1</sup>

Tabela 22: Programas de temperatura otimizados para as determinações de Mn em diesel, gasolina e nafta estabilizadas como microemulsão.

Etapa	Diesel			Gasolina			Nafta			Gás inerte *
	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Tempo (s)	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Tempo (s)	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Tempo (s)	
Secagem	100	5	5	100	5	5	100	5	5	Max.
Secagem	180	2	10	200	3	10	200	3	10	Max.
Secagem	250	1	5	-	-	-	-	-	-	Max.
Pirólise	1100	100	20	800	100	20	950	100	20	Max.
Auto-zero	1100	0	5	800	0	5	950	0	5	Stop
Atomização	2450	2000	3	2300	2000	3	2430	2000	3	Stop
Limpeza	2600	500	2	2550	500	2	2550	500	2	Max.

\* Max.= 2 L h<sup>-1</sup>

### 3.1.3. Estabilização do As e do Mn nas amostras como microemulsão

Com o intuito de verificar se a formação da microemulsão estabilizou o As e o Mn nas amostras de diesel, gasolina e nafta, após a otimização das composições das microemulsões para cada tipo de amostra, o estudo da estabilidade nesses meios foi realizado.

Assim, as microemulsões foram preparadas pela mistura de 9,9 mL amostra/propan-1-ol e 0,1 mL da solução de HNO<sub>3</sub>, com as devidas proporções amostra/propan-1-ol e concentrações da solução ácida otimizadas.

O experimento do As foi dirigido adicionando-se As inorgânico e orgânico às microemulsões, de modo a se alcançar uma concentração final de 100 ng mL<sup>-1</sup>. Para o Mn preparou-se as microemulsões utilizando as amostras de diesel e gasolina *in natura* e de nafta com adição de Mn inorgânico e orgânico, sendo a concentração de Mn final na microemulsão igual a 5 ng mL<sup>-1</sup>.

Em relação ao padrão inorgânico, foi utilizada uma solução de trabalho preparada a partir da diluição da solução estoque de 1000 µg mL<sup>-1</sup> com propan-1-ol. Já no caso do padrão orgânico, foi utilizada uma solução de trabalho de preparada a partir da diluição do padrão 100 µg g<sup>-1</sup> em óleo com n-hexano.

Assim, após a preparação da microemulsão, a mesma foi transferida para cubetas de diferentes materiais (polietileno, Teflon<sup>R</sup> e vidro), todas com

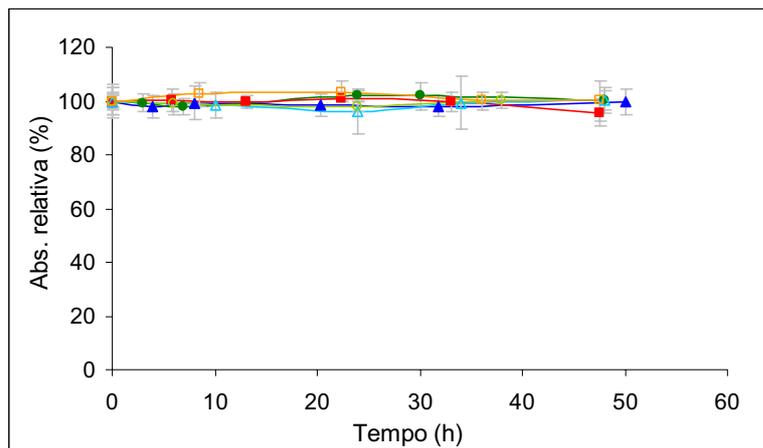
aproximadamente mesma geometria e capacidade. A partir do momento em que a microemulsão foi transferida para a cubeta foram realizadas medidas periodicamente. Para evitar a evaporação das microemulsões, as cubetas foram tampadas após cada medida. Além disso, para compensar qualquer evaporação ocorrida, as cubetas foram pesadas imediatamente antes e após de cada medida e um fator de evaporação foi utilizado nos cálculos. Visto também que as medidas foram realizadas em dias diferentes, utilizaram-se curvas de calibração aquosas como referência, para a normalização dos resultados.

Para o As utilizou-se paládio (10  $\mu\text{g}$ ) como modificador, pipetando-se para o forno 10  $\mu\text{L}$  da solução modificadora de Pd 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , procedendo-se sua secagem no forno (100°C por 5s), antes da adição dos 20  $\mu\text{L}$  da microemulsão. Para o Mn não se utilizou modificador de matriz.

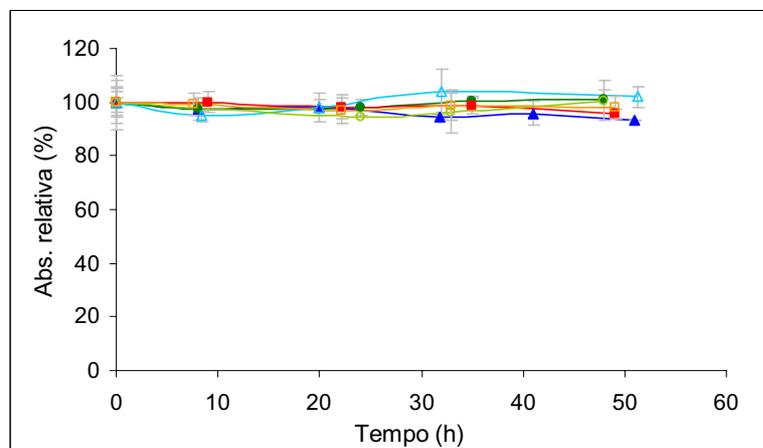
O tempo de observação da estabilidade do As nas microemulsões foi de sete dias consecutivos, devido ao pequeno volume dos recipientes em estudo. A Figura 7 apresenta os resultados relativos somente aos dois primeiros dias de análise, para melhor comparação com a Figura 2 (estabilidade nas amostras *in natura*). Nenhuma queda do sinal do As foi observada para as determinações nas microemulsões em todos os recipientes utilizados durante todo o tempo de estudo. Assim, verificou-se que a necessária estabilização das amostras de diesel, gasolina e nafta, quanto ao seu teor de As é alcançada preparando as amostras como microemulsões, cujas composições estão apresentadas na Tabela 19.

Para o Mn, o tempo de observação da estabilidade nas microemulsões foi de vinte dias, sendo que até o 5º dia as medidas foram realizadas em dias consecutivos e, após isto, de 5 em 5 dias, devido ao pequeno volume dos recipientes em estudo. Nenhuma queda do sinal do Mn foi observada para as determinações de Mn nas microemulsões em todos os recipientes utilizados durante todo o tempo de estudo (Figura 8), provando o longo tempo de estabilização das amostras, confirmando a necessidade e eficiência da estabilização das amostras de diesel, gasolina e nafta como microemulsões, cujas composições estão apresentadas na Tabela 20.

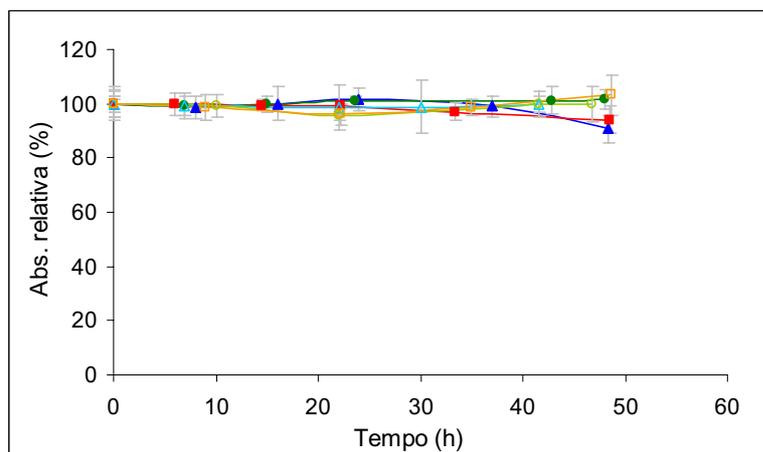
Vale ressaltar que as microemulsões formadas ficaram estáveis por tempo indefinido (>6 meses).



(a)



(b)



(c)

Figura 7: Estabilidade do As inorgânico em amostras de (■) diesel, (▲) gasolina e (●) nafta como microemulsão; e do As orgânico em amostras de (□) diesel, (△) gasolina e (○) nafta como microemulsão, em cubetas de (a) polietileno, (b) vidro e (c) Teflon<sup>R</sup>.

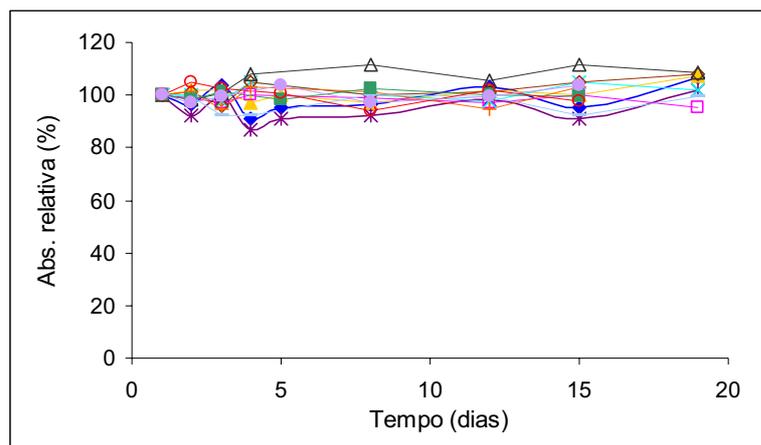


Figura 8: Estabilidade do Mn em cubetas de polietileno: microemulsões de (■) diesel, (◆) gasolina, (□) nafta com Mn inorgânico e (+) nafta com Mn orgânico; cubetas de Teflon<sup>R</sup>: microemulsões de (○) diesel, (▲) gasolina, (X) nafta com Mn inorgânico e (-) nafta com Mn orgânico; e em cubetas de vidro: microemulsões de (●) diesel, (\*) gasolina, (◇) nafta com Mn inorgânico e (Δ) nafta com Mn orgânico.

### 3.1.4. Modificador de matriz

Nas determinações de As em amostras de diesel, gasolina e nafta estabilizadas como microemulsão foi investigada a performance dos modificadores de matriz convencional de paládio (Pd) e permanente de irídio (Ir). Em relação ao modificador convencional, 20  $\mu\text{L}$  da amostra estabilizada foi pipetada para o forno após secagem de 10  $\mu\text{L}$  da solução modificadora de Pd 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ . No estudo do modificador permanente, um total de 600  $\mu\text{g}$  de Ir foi depositado no forno pela injeção de 20  $\mu\text{L}$  de solução de Ir 5000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  e submissão do mesmo ao programa de temperatura apresentado na Tabela 23, repetindo este procedimento por seis vezes, conforme descrito por Grinberg *et al* [109].

Tabela 23: Programa de temperatura para recobrir forno com modificador permanente de Ir.

Etapa	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)
1	90	5	5
2	150	20	10
3	1000	20	5
4	20	5	10
5	2300	1	10
6	2500	5	2
7	20	2	15

A eficiência dos modificadores para o As foi investigada com o auxílio de curvas de pirólise construídas a partir de amostras com adição de As (inorgânico e orgânico), estabilizadas como microemulsão. Observando a Figura 9, a qual apresenta as curvas de temperatura de pirólise de microemulsões recém preparadas e com as mesmas armazenadas por 13 dias, verifica-se que ocorreu perdas de As em baixas temperaturas (200-400°C) usando Ir como modificador permanente (600 µg), mantendo-se estáveis a partir de 400°C. Este comportamento pode ser atribuído a formação parcial de espécies voláteis de As que não são termicamente estabilizadas pelo modificador permanente. Esta proposição foi reforçada pelo fato dessas perdas terem sido maiores para as microemulsões armazenadas por um longo período. Testes utilizando massas maiores de Ir (900 e 1200 µg) foram realizados, mas perdas similares foram verificadas, além de apresentar queda na sensibilidade com o aumento da massa de Ir depositada no forno de grafite.

Observando a Figura 10, verifica-se que as curvas de pirólise utilizando modificador convencional de Pd apresentaram valores de absorvância menores em temperaturas mais baixas (200-400°C), que se estabilizaram em valores mais altos em maiores temperaturas, tornando-se constantes a partir de 600°C. Vale ressaltar que, nas temperaturas de pirólise abaixo de 400°C, os perfis dos sinais de absorvância não apresentaram o formato esperado (~gaussiana), provavelmente devido à maior interferência da matriz. Porém, mesmo nos experimentos em

temperaturas mais baixas, os sinais de fundo, mais acentuados, estavam dentro da faixa tolerada pelo corretor de fundo.

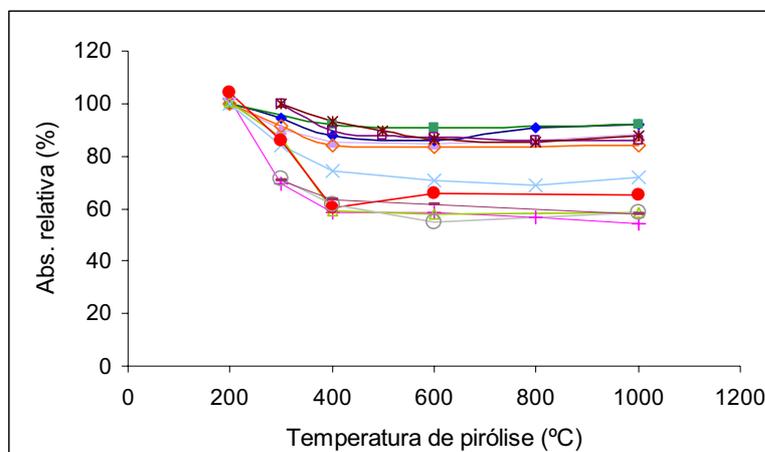


Figura 9: Curvas de temperatura de pirólise usando Ir como modificador permanente e amostras estabilizadas como microemulsões: adição de As inorgânico em (□) diesel, (▲) gasolina e (■) nafta; adição de As orgânico em (\*) diesel, (◆) gasolina e (◇) nafta; experimento repetido com as amostras estocadas após 13 dias da adição: As inorgânico em (○) diesel, (+) gasolina e (△) nafta; adição de As orgânico em (–) diesel, (×) gasolina e (●) nafta.

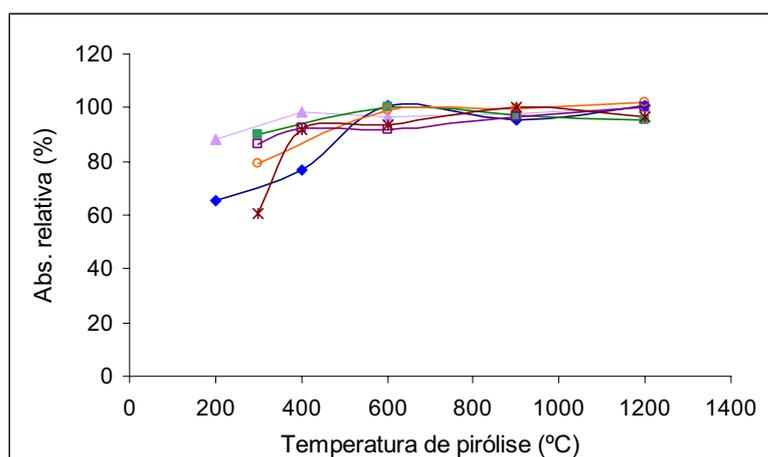


Figura 10: Curvas de temperatura de pirólise usando Pd como modificador convencional e amostras estabilizadas como microemulsões: adição de As inorgânico em (□) diesel, (▲) gasolina e (■) nafta; adição de As orgânico em (\*) diesel, (◆) gasolina e (◇) nafta.

Com esses resultados, foi confirmado como necessário e mais eficiente o uso do modificador convencional de Pd para as determinações de As nas microemulsões. A escolha da massa de Pd para a determinação de As em cada tipo de amostra, estabilizada como microemulsão, foi realizada por uma otimização univariada, utilizando o programa de temperatura e a composição da microemulsão otimizados anteriormente. Observando-se a Figura 11, pode-se verificar que, para o diesel, a massa de Pd que resultou na maior absorvância foi de 10  $\mu\text{g}$ ; já para a gasolina e para a nafta, esta foi de 12,5  $\mu\text{g}$ .

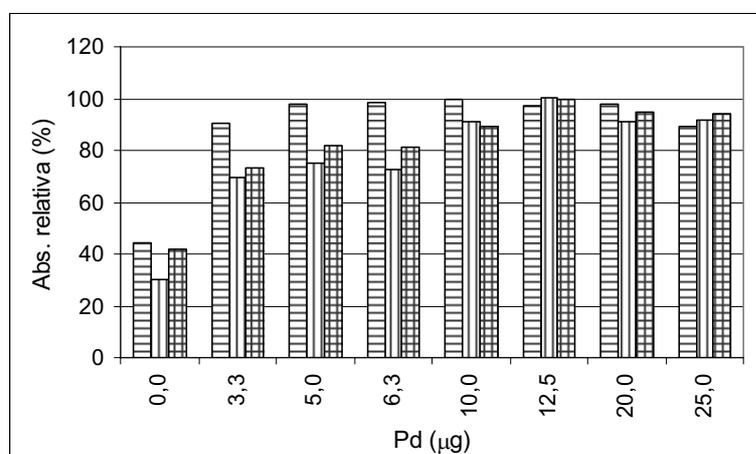


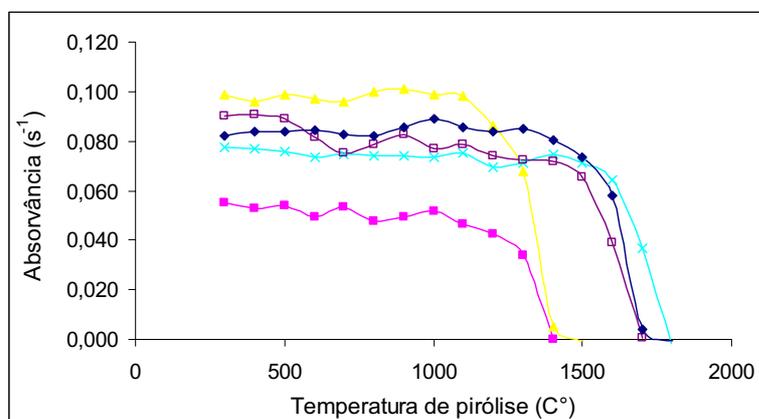
Figura 11: Absorvância relativa do As com a variação da massa do modificador de Pd para as determinações em (▨) diesel, (▧) gasolina e (▩) nafta como microemulsão.

Nas determinações de Mn em amostras de diesel, gasolina e nafta estabilizadas como microemulsão a necessidade e o desempenho dos modificadores convencionais de paládio (Pd), magnésio (Mg) ou a mistura de paládio e magnésio (Pd/Mg) e do modificador permanente de irídio (Ir) foram avaliados através da construção de curvas de temperatura de pirólise, usando amostras estabilizadas como microemulsão. As microemulsões de diesel e gasolina foram preparadas sem adição de analito e a de nafta com adição de Mn orgânico ( $2 \text{ ng mL}^{-1}$ ). Também foi investigada uma solução analítica aquosa de Mn  $3 \text{ ng mL}^{-1}$  ( $\text{HNO}_3$  0,2% v/v).

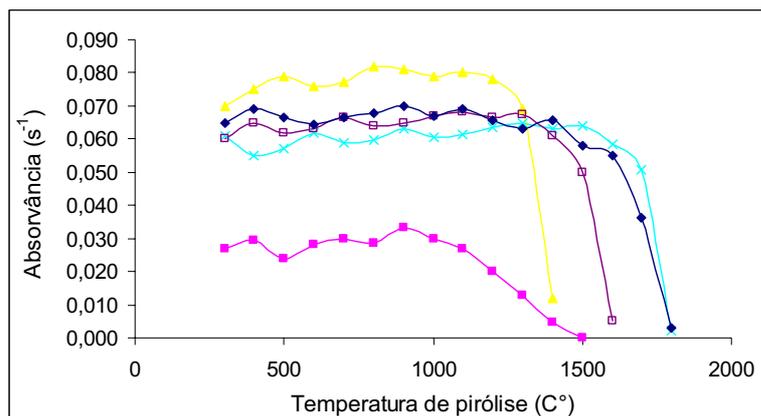
Em relação aos modificadores convencionais os testes foram realizados dispensando 10  $\mu\text{L}$  da solução de Pd 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ , ou de Mg 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  ou de Pd/Mg 500  $\mu\text{g mL}^{-1}$  de cada, na plataforma e secando antes de pipetar 20  $\mu\text{L}$  da microemulsão ou da solução analítica. No estudo do modificador permanente, um total de 600  $\mu\text{g}$  de Ir foi depositado no forno, da mesma forma que realizado para o estudo do As.

As curvas de temperatura de pirólise obtidas com a solução aquosa de Mn 3  $\text{ng } \mu\text{L}^{-1}$ , com a microemulsão de diesel, com a microemulsão de gasolina e com a microemulsão de nafta, sem o uso de modificador e utilizando os modificadores, estão apresentadas na Figura 12. Para a solução aquosa (Figura 12a) maiores temperaturas de pirólise podem ser aplicadas quando se utiliza qualquer um dos modificadores convencionais em estudo, em comparação com a solução sem modificador; entretanto, os modificadores resultaram em uma significativa perda de sensibilidade. O modificador permanente de Ir não permitiu aumento da temperatura de pirólise, bem como resultou nas piores sensibilidades. Em geral, o mesmo comportamento foi observado para as microemulsões de diesel (Figura 12b), de gasolina (Figura 12c) e de nafta (Figura 12d).

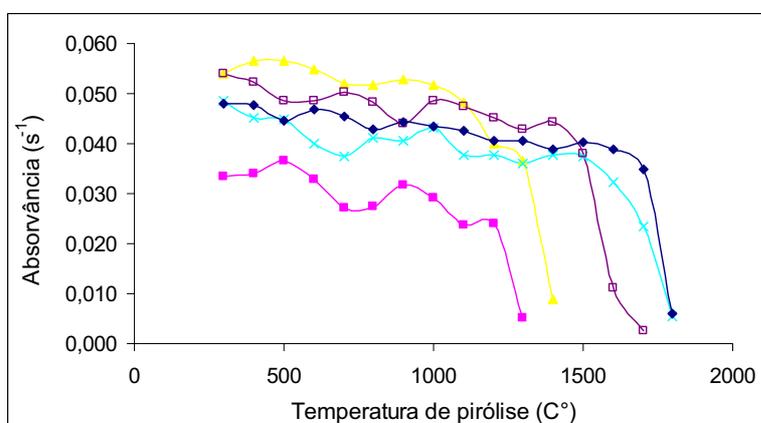
Visto que as interferências de fundo (background) observadas para todas as microemulsões apresentaram baixos valores quando utilizado as temperaturas de pirólise máximas permitidas sem o uso de modificador, e nenhuma vantagem foi verificada ao se utilizar os modificadores em estudo, descartou-se a necessidade do uso de modificadores para as análises do Mn.



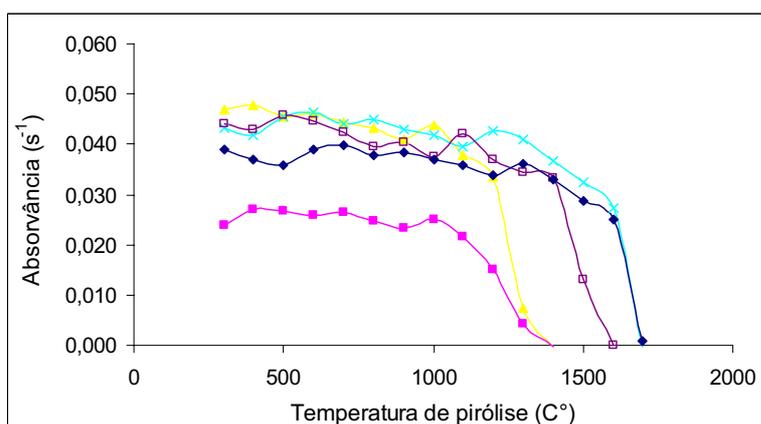
(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 12: Curvas de temperatura de pirólise para (a) solução aquosa de Mn  $3 \text{ ng mL}^{-1}$ , (b) microemulsão de diesel, (c) microemulsão de gasolina e (d) microemulsão de nafta: ( $\blacktriangle$ ) sem modificador, ( $\times$ ) com Pd, ( $\square$ ) com Mg, ( $\blacklozenge$ ) com Pd/Mg e ( $\blacklozenge$ ) com Ir.

Assim, a partir destes testes, fixou-se para as determinações de As a utilização de Pd como modificador químico, injetando-se 10  $\mu\text{L}$  de solução modificadora de Pd 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para o diesel e 10  $\mu\text{L}$  de solução modificadora de Pd 1250  $\mu\text{g mL}^{-1}$  para gasolina e nafta. Em ambos os casos, a solução modificadora é adicionada e seca (100 °C e 5s) antes da adição da amostra estabilizada na forma de microemulsão. Para as determinações de Mn descartou-se a necessidade do uso de modificadores e as análises foram realizadas apenas pipetando para o forno 20  $\mu\text{L}$  da microemulsão em questão.

### **3.1.5. Método de calibração do procedimento proposto**

Com o objetivo de verificar qual o método de calibração mais adequado para os procedimentos desenvolvidos, construiu-se, primeiramente, curvas de calibração de As e de Mn inorgânico em meio aquoso ( $\text{HNO}_3$  0,2% v/v), que foram utilizadas como curvas de referência.

A seguir, para o As, construíram-se curvas de calibração nos meios orgânicos estudados, preparando-se microemulsões de diesel, gasolina, nafta e n-hexano e a elas adicionando As inorgânico, cuja concentração final foi de 100  $\text{ng mL}^{-1}$ . Também foram preparadas microemulsões de diesel, gasolina, nafta sem adição de As, para construção de curva de adição de analito (As inorgânico em  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v). Além disso, foram construídas curvas de calibração de As orgânico em propan-1-ol com  $\text{HNO}_3$  0,8% v/v e em microemulsão de gasolina.

Para o Mn, curvas de calibração nos meios orgânicos estudados foram preparadas pela adição de Mn inorgânico ou Mn orgânico às microemulsões de diesel, gasolina e nafta, cuja concentração final foi de 5  $\text{ng mL}^{-1}$ .

As curvas de calibração foram construídas com o auxílio do programa do espectrômetro, que utiliza volumes crescentes da solução analítica (microemulsão ou solução analítica aquosa), enquanto que para a construção das curvas de adição de analito, o volume da microemulsão é mantido constante e o volume da solução analítica é variado.

A Figura 13 apresenta as curvas de calibração e de adição de analito obtidas para o As. Aplicando o teste- t de Student a esses resultados, pode-se verificar que não houve diferença estatisticamente significativa entre as sensibilidades das curvas de calibração e de adição, em meios aquoso ou orgânico, seja com adição de As inorgânico ou orgânico.

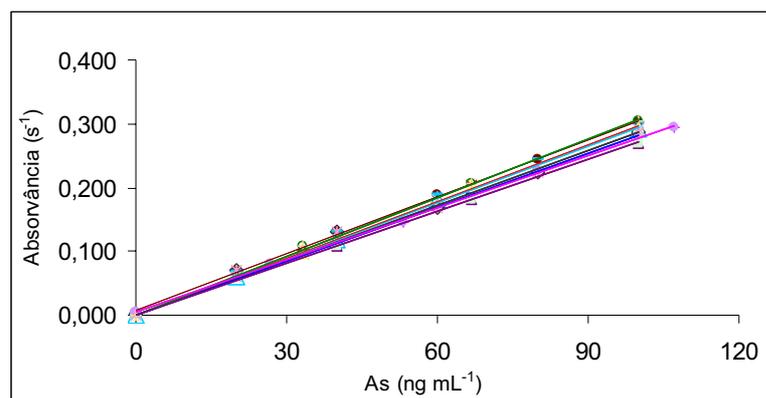


Figura 13: Curvas de calibração de As inorgânico em: (■) meio aquoso de HNO<sub>3</sub> 0,2% [ $y=0,0028x (\pm 0,0001)$ ;  $R^2=0,9994$ ], (\*) microemulsão de n-hexano [ $y=0,0030x (\pm 0,0001)$ ;  $R^2=0,9993$ ], (◇) microemulsão de diesel [ $y=0,0029x (\pm 0,0001)$ ;  $R^2=0,9916$ ], (△) microemulsão de gasolina [ $y=0,0030x (\pm 0,0001)$ ;  $R^2=0,9995$ ] e (○) microemulsão de nafta [ $y=0,0031x (\pm 0,0001)$ ;  $R^2=0,9990$ ]. Curvas de calibração de As orgânico em: (—) propan-1-ol c/ HNO<sub>3</sub> 0,8% [ $y=0,0030x (\pm 0,0001)$ ;  $R^2=0,9999$ ] e (□) microemulsão de gasolina [ $y=0,0030x (\pm 0,0001)$ ;  $R^2=0,9901$ ]. Curva de adição de analito (As inorgânico em HNO<sub>3</sub> 0,2%) em (+) microemulsão de diesel [ $y=0,0027x (\pm 0,0001)+0,0057$ ;  $R^2=0,9992$ ], (◆) microemulsão de gasolina [ $y=0,0030x (\pm 0,0001)+0,0065$ ;  $R^2=0,9985$ ] e (▲) microemulsão de nafta [ $y=0,0027x (\pm 0,0001)-0,0003$ ;  $R^2=1,0000$ ].

Observa-se para o Mn, na Figura 14, que todas as curvas de calibração apresentaram bons coeficientes de correção ( $R^2 > 0,99$ ) no intervalo estudado. Além disso, aplicando o teste-t de Student aos resultados obtidos, pode-se verificar que não houve diferença estatisticamente significativa ( $p < 0,05$ ) entre as sensibilidades das curvas de calibração, em meio aquoso ou em orgânico, com adição de Mn inorgânico ou orgânico.

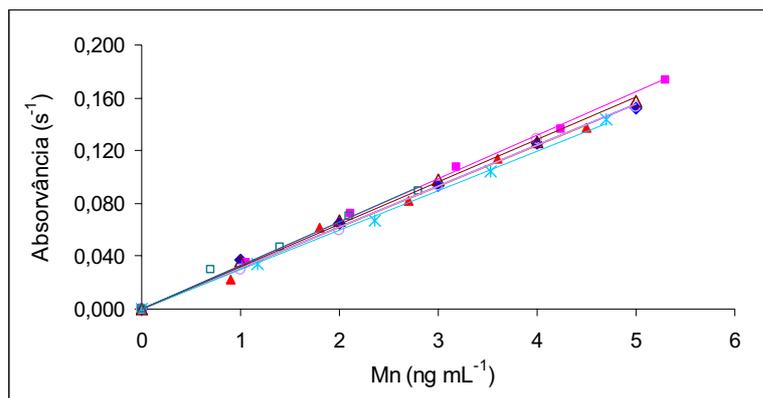


Figura 14: Curvas de calibração de Mn inorgânico em: (■) solução aquosa [HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v;  $y=0,033x (\pm 0,001)$ ;  $R^2=0,9987$ ], (◆) microemulsão de diesel [ $y=0,031x (\pm 0,001)$ ;  $R^2=0,9969$ ], (○) microemulsão de gasolina [ $y=0,031x (\pm 0,001)$ ;  $R^2=0,9981$ ] e (△) microemulsão de nafta [ $y=0,032x (\pm 0,001)$ ;  $R^2=0,9977$ ]; de Mn orgânico em: (▲) microemulsão de diesel [ $y=0,031x (\pm 0,001)$ ;  $R^2=0,9939$ ], (\*) microemulsão de gasolina [ $y=0,030x (\pm 0,001)$ ;  $R^2=0,9979$ ] e (□) microemulsão de nafta [ $y=0,033x (\pm 0,001)$ ;  $R^2=0,9986$ ].

Assim, como a sensibilidade não variou conforme meio ou forma do analito, a calibração dos procedimentos desenvolvidos para o As e para o Mn pode ser feita usando solução analítica aquosa, com padrão inorgânico.

### 3.1.6. Parâmetros de mérito

Os limites de detecção (LD) foram calculados nas condições otimizadas, usando a curva de calibração de cada amostra estabilizada como microemulsão, de acordo com a definição IUPAC, no qual  $LD = (3s/m).f$ , onde  $s$  é o desvio padrão estimado de 10 medidas do branco da respectiva curva de calibração,  $m$  sua inclinação e  $f$  o fator de diluição da amostra. Os brancos das microemulsões foram preparados usando amostras reais com níveis dos elementos abaixo dos LD's e a curva de calibração para cada amostra foi construída com a adição de analito nesses brancos.

Deste modo, para o As os LD's nas amostras originais foram 1,8; 1,2 e 1,5 ng mL<sup>-1</sup> para o diesel, gasolina e nafta, respectivamente. A massa característica do

As foi de 22 pg. Linearidade foi observada em toda a faixa estudada (até 100 ng mL<sup>-1</sup>), obtendo-se R<sup>2</sup>>0,99 para todas as curvas de calibração (Figura 13). O ciclo total de determinação de As em diesel estabilizado como microemulsão foi de 4 minutos, enquanto para gasolina e nafta foi de 3 minutos, o que equivale, para determinações em duplicata, na análise de 7 amostras por hora para diesel e 10 amostras por hora para gasolina e nafta.

Para o Mn, os LD's nas amostras originais foram 0,60; 0,46 e 0,34 ng mL<sup>-1</sup> para o diesel, gasolina e nafta, respectivamente. A massa característica do Mn foi de 0,17 ng mL<sup>-1</sup> para um volume de injeção de 20 µL (3,4 pg). Linearidade foi observada em toda a faixa estudada (até ~ 6 ng mL<sup>-1</sup>), obtendo-se R<sup>2</sup>>0,99 para todas as curvas de calibração (Figura 14). O ciclo total de determinação de Mn em diesel estabilizado como microemulsão foi de 4 minutos, enquanto para gasolina e nafta foi de 3 minutos, o que equivale, para determinações em duplicata, 7 amostras por hora para diesel e 10 amostras por hora para gasolina e nafta.

### **3.1.7. Exatidão**

Devido à ausência de materiais certificados de referência no mercado adequados para o presente estudo, a exatidão do procedimento desenvolvido foi verificada através de estudos de recuperação e por comparação com métodos independentes.

Em relação aos estudos de recuperação do As, as amostras foram estabilizadas como microemulsão, adicionando às mesmas As inorgânico (em propan-1-ol), cuja concentração final foi de 60 ng mL<sup>-1</sup> de As na microemulsão. As determinações foram repetidas 4 vezes para cada tipo de amostra. Os resultados de recuperação foram 98 ± 4, 99 ± 3 e 103 ± 5 % para diesel, gasolina e nafta, respectivamente, utilizando-se curva de calibração preparada com soluções de calibração aquosas, e seguindo-se o programa de temperatura apresentado na Tabela 21.

Para os estudos de recuperação do Mn, as amostras foram estabilizadas como microemulsão, adicionando-se as mesmas quantidades conhecidas de Mn

inorgânico e Mn orgânico, cuja concentração final foi de aproximadamente de 3 ng mL<sup>-1</sup> de Mn na microemulsão. As determinações foram repetidas 4 vezes para cada tipo de amostra. Nos testes com Mn inorgânico os resultados de recuperação foram 98 ± 4, 98 ± 1 e 98 ± 4 % para as microemulsões de diesel, gasolina e nafta, respectivamente. Em relação às amostras adicionadas de Mn orgânico essas figuras foram 107 ± 3, 96 ± 1 e 105 ± 5 % para as microemulsões de diesel, gasolina e nafta, respectivamente. Vale ressaltar que foram utilizadas curvas de calibração aquosas com Mn inorgânico.

Para os estudos de comparação através dos métodos independentes, amostras de diesel e gasolina foram coletadas em garrafas de polietileno, em postos de combustíveis do Rio de Janeiro e de Vitória, e levadas imediatamente para o laboratório. As amostras de nafta foram fornecidas pela Petrobras e pela Braskem. Para realizar os experimentos, as amostras foram divididas, sendo uma parte estabilizada como microemulsão, para as determinações pelo procedimento proposto, no mesmo momento em que a outra parte foi tratada pelo procedimento comparativo.

Para o As foram utilizados procedimentos comparativos diferentes para cada tipo de amostra. Para o diesel foi realizada uma digestão ácida e análise por GF AAS, conforme procedimento comparativo EPA 3031 [84] (item 2.1.4.1). Para a gasolina foi realizada uma extração para fase aquosa e análise por GF AAS, conforme Aneva *et al* [83] (item 2.1.4.2). Já para a nafta, foi realizada uma extração para fase aquosa, seguida por digestão ácida e análise por HG AAS, conforme o método UOP 946-96 [82] (item 2.1.4.3).

Para o Mn o procedimento comparativo de determinação de Mn em amostras de diesel, gasolina e nafta foi o procedimento de referência ASTM D 3831-90 [106], modificado como descrito no item 2.1.4.4., no qual a amostra é tratada com solução de bromo 50% v/v em CCl<sub>4</sub>, antes de ser diluída com MIBK e analisada por GF AAS. Vale ressaltar que a calibração, no método ASTM D 3831-90 tem que ser realizada com padrão organometálico preparado da mesma forma que a amostra.

Observando-se a Tabela 24 e a Tabela 25, verificou-se uma excelente concordância entre os resultados obtidos pelos procedimentos desenvolvidos e

comparativos. Através da ferramenta estatística univariada Anova, pode-se verificar que não há diferença estatisticamente significativa entre os grupos (95%), indicando exatidão dos procedimentos propostos.

Em relação às determinações de Mn nas amostras de nafta, devido seu baixo teor (<LD) nas duas amostras disponíveis, essas amostras sofreram adição de Mn orgânico, cujos valores de concentração ( $\text{ng mL}^{-1}$ ) estão exibidos na Tabela 25.

Vale ressaltar que os procedimentos de determinação de As utilizados para comparação são muito trabalhosos, com alta demanda de tempo e de reagentes. Já o procedimento comparativo para determinação de Mn, apesar de ser relativamente simples, utiliza reagentes extremamente agressivos, tóxicos, de difícil manuseio e estocagem, como é o caso do  $\text{Br}_2$ .

É importante lembrar que as gasolinas do Brasil não utilizam o MMT como agente anti-detonante, mas sim etanol (20 a 24% v/v). Logo, como esperado, foram encontrados baixos teores de Mn nas gasolinas analisadas.

Tabela 24: As ( $n=3$ ,  $\text{ng mL}^{-1}$ ) em amostras de diesel (D), gasolina (G) e nafta (N) pelos procedimentos proposto e comparativos.

Amostra	Procedimento Proposto		Procedimento comparativo
	Curva de calibração aquosa	Curva de adição de analito	
D1	$4,7 \pm 0,5$	$4,8 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,9$
D2	<1,8	-	<3,5
D3	$4,8 \pm 0,3$	-	$4,5 \pm 0,7$
D4	<1,8	-	<3,5
D5	$6,6 \pm 0,2$	$6,1 \pm 0,8$	$6,2 \pm 1,2$
D6	$3,1 \pm 0,2$	-	<3,5
G1	$5,5 \pm 1,3$	-	$5,0 \pm 2,6$
G2	$10,3 \pm 0,9$	-	$9,4 \pm 1,4$
G3	$8,9 \pm 0,7$	-	$7,1 \pm 2,3$
G4	$7,8 \pm 1,4$	$8,6 \pm 1,8$	$7,6 \pm 2,5$
G5	$8,7 \pm 0,3$	-	$8,2 \pm 2,4$
N1	$14,3 \pm 2,4$	$14,7 \pm 2,0$	$13,4 \pm 1,4$
N2	$19,0 \pm 1,8$	$21,1 \pm 1,5$	$19,2 \pm 1,5$

Tabela 25: Mn ( $n=3$ ,  $\text{ng mL}^{-1}$ ) em amostras de diesel (D), gasolina (G) e nafta (N) pelos procedimentos proposto e comparativo.

Amostra	Mn ( $\text{ng mL}^{-1}$ )	
	Procedimento Proposto	Procedimento ASTM D 3831-90 [106]
D1	$1,5 \pm 0,2$	$1,4 \pm 0,2$
D2	$0,6 \pm 0,2$	$0,4 \pm 0,3$
D3	$1,4 \pm 0,3$	$0,9 \pm 0,4$
D4	$1,2 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,2$
G1	$1,3 \pm 0,1$	$1,5 \pm 0,3$
G2	$1,2 \pm 0,2$	$0,8 \pm 0,4$
G3	$1,6 \pm 0,4$	$2,4 \pm 0,5$
G4	$2,9 \pm 0,4$	$2,1 \pm 0,5$
G5	$1,1 \pm 0,2$	$1,7 \pm 0,4$
G6	$0,9 \pm 0,3$	$1,6 \pm 0,5$
N1 + $1.0 \text{ ng mL}^{-1}$ *	$1,2 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,3$
N1 + $2.0 \text{ ng mL}^{-1}$ *	$2,1 \pm 0,1$	$2,2 \pm 0,3$
N1 + $3.0 \text{ ng mL}^{-1}$ *	$3,1 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,3$
N2 + $1.5 \text{ ng mL}^{-1}$ *	$1,6 \pm 0,1$	$1,4 \pm 0,2$

\* amostras adicionadas de Mn orgânico; valores das concentrações finais.

### 3.2.

#### Determinação de Ni em petróleo utilizando SS-GF AAS

##### 3.2.1.

##### Modificador de matriz

Inicialmente, foram estudados a necessidade e o desempenho do modificador convencional de paládio (Pd) e do modificador permanente de irídio (Ir) para a determinação direta de Ni em petróleo por SS-GF AAS. Para os estudos iniciais, foi utilizado o programa de temperatura semelhante ao apresentado por Reyes *et al* [70] para análise de Ni em óleos vegetais utilizando SS-GF AAS (Tabela 26).

Tabela 26: Programa de temperatura inicial para a determinação de Ni em petróleo utilizando SS-GF AAS.

Etapa	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)	Gás inerte*
Secagem	90	10	5	Max.
Secagem	150	10	5	Max.
Secagem	350	4	10	Max.
Pirólise	1200	40	30	Max.
Auto-zero	1100	0	6	Stop
Atomização	2400	2200	5	Stop
Limpeza	2600	1000	5	Max.

\*Max. = 2 L h<sup>-1</sup>

Devido a se estar trabalhando com o acessório para análise de sólidos, todas as determinações realizadas neste estudo foram obtidas através de medidas de massa do padrão ou amostra, ao invés de volume.

Foram feitos testes utilizando padrão analítico aquoso de Ni 10 µg mL<sup>-1</sup> e uma amostra de petróleo sem modificador, com modificador convencional de paládio (Pd) e com modificador permanente de irídio (Ir). O Pd foi utilizado de duas formas, adicionado à plataforma de grafite e seco antes de cada pesagem da amostra, ou após a pesagem, colocado sobre a amostra. Já o Ir foi depositado (600 µg) na plataforma segundo descrito no item 3.1.4.

Os resultados (Tabela 27) mostraram que, utilizando modificador permanente Ir, há perda de sensibilidade tanto em meio orgânico (amostra de petróleo) quanto em meio aquoso. O modificador Pd mostrou-se mais eficiente em ambos os meios. Verificou-se também que é mais eficiente, além de prático, colocar o modificador de Pd sobre a amostra após a pesagem, ao invés de secá-lo na plataforma antes de pesar a amostra. Porém, foi verificada a dificuldade em cobrir totalmente padrões e amostras de origem orgânica com o Pd em meio aquoso, mesmo utilizando grandes volumes (40  $\mu\text{L}$ ), devido à diferença de tensão superficial entre a amostra e a solução de modificador. Para minimizar esse problema, preparou-se o modificador em meio aquoso ( $\text{HNO}_3$  0,2% v/v) contendo Triton X-100 0,025% v/v. O volume necessário para cobrir toda a plataforma de grafite foi, então, de 20  $\mu\text{L}$ , e a concentração de Pd utilizada inicialmente foi de 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$ .

Tabela 27: Ni em padrão aquoso e em petróleo sem modificador, com modificador convencional (Pd) ou com modificador permanente (Ir).

Amostra	Modificador	Ni ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )
$\text{Ni}_{\text{aq}} 10 \mu\text{g mL}^{-1}$	sem modificador	$10,1 \pm 0,5$
	Ir permanente	$2,9 \pm 1,3$
	Pd (pré-tratamento)	$8,9 \pm 0,9$
	Pd (pós pesagem)	$10,3 \pm 0,8$
Petróleo G	sem modificador	$4,1 \pm 0,3$
	Ir permanente	$2,6 \pm 0,9$
	Pd (pré-tratamento)	$8,7 \pm 1,3$
	Pd (pós pesagem)	$9,7 \pm 0,9$

Assim, como foi verificado que para a determinação de Ni em petróleo é necessário o uso de modificador, em todos os testes realizados a partir deste momento, até a otimização, foram utilizados 20  $\mu\text{L}$  de Pd 1000  $\mu\text{g mL}^{-1}$  (em  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v e Triton X-100 0,025% v/v) sobre a amostra pesada.

A necessidade do uso de modificadores químicos para este tipo de análise está em concordância com outros trabalhos na literatura, que reportam perdas de

Ni e V em amostras de petróleo mesmo a baixas temperaturas de pirólise se não for usado modificador [59,110,111].

### 3.2.2. Linha espectral e campo magnético

Devido às altas concentrações de Ni normalmente presentes no petróleo (nível de  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), e para alcançar o objetivo do presente trabalho, que é evitar qualquer pré-tratamento da amostra, modificações instrumentais foram investigadas a fim de diminuir a sensibilidade do método.

Primeiramente, foram construídas duas curvas de calibração com padrão aquoso (medindo-se massa do padrão ao invés de volume), utilizando-se para cada curva um comprimento de onda ( $\lambda$ ) diferente: um  $\lambda$  de maior sensibilidade ( $\lambda = 232,0$  nm, para máxima sensibilidade, 100%); e outro  $\lambda$ , de menor sensibilidade ( $\lambda = 234,6$  nm; 26%). Os parâmetros relativos ao campo magnético foram mantidos nas especificações usuais (0,80 Tesla). Foi verificado (Figura 15) que, para ambos os  $\lambda$ , as curvas apresentaram ótima linearidade e, como esperado, a curva com o  $\lambda$  de 234,6 nm apresentou uma sensibilidade menor. Assim, optou-se trabalhar com a linha de emissão da lâmpada de catodo oco de Ni de menor sensibilidade: 234,6 nm (26%).

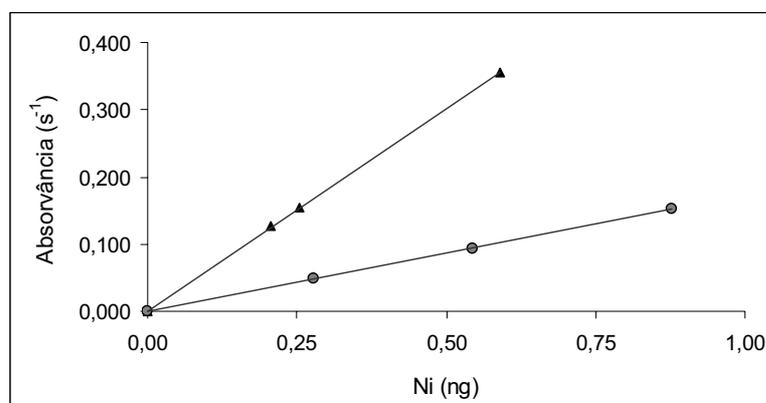


Figura 15: Curvas de calibração com padrão aquoso de Ni: (▲)  $\lambda = 232,0$  nm ( $y = 0,6037x$ ;  $R^2 = 0,9999$ ) e (●)  $\lambda = 234,6$  nm ( $y = 0,1732x$ ;  $R^2 = 1,0000$ ).

Visto que o equipamento utilizado promove a correção das interferências pela aplicação de campo magnético (corretor baseado no efeito Zeeman) e permite, pela variação da intensidade do campo magnético, variar a sensibilidade, estudos de variação do campo magnético foram realizados com o objetivo de aumentar ainda mais a faixa linear do método.

Para um máximo de sensibilidade o manual recomenda que se trabalhe com o modo 2 campos em uma intensidade de 0,80 Tesla. Sabendo-se que quanto maior o campo magnético aplicado, mais eficiente é a correção e maior a sensibilidade [112,113] escolheram-se, para o este estudo, dois campos de menor intensidade, 0,40 e 0,20 Tesla. Os testes foram realizados utilizando uma amostra de petróleo e o  $\lambda$  de 234,6 nm. Verificou-se, além da sensibilidade, a razão sinal(s)/background(bg), como meio de garantir a devida correção de fundo. Observou-se que, para o campo de 0,40 Tesla (s/bg= 0,69; sensibilidade = 68%), a correção de fundo ainda estava sendo eficiente e houve uma queda de sensibilidade de aproximadamente 30% em relação ao campo de 0,80 Tesla (s/bg = 0,89; sensibilidade = 100%); já o campo de 0,20 Tesla (s/bg = 0,23; sensibilidade = 26%), apesar de ter apresentado uma queda da sensibilidade de 75%, não apresentou bons resultados, devido a não promover correção eficiente das interferências.

Assim, a linha secundária,  $\lambda = 234,6$  nm, e o campo com uma intensidade de 0,40 Tesla foram escolhidos e usados nos próximos experimentos.

### **3.2.3. Otimização do procedimento proposto**

Foram construídas curvas de calibração preparadas a partir de padrões de Ni inorgânico e de Ni orgânico (em óleo base 75). Observando a Figura 16, verifica-se que ambas as curvas apresentaram boa linearidade, porém a sensibilidade da curva orgânica ficou cerca de 20% abaixo da curva aquosa.

Com o objetivo de aumentar a sensibilidade da curva do Ni orgânico, ou seja, de diminuir a interferência da matriz orgânica ou até mesmo perdas de compostos de Ni voláteis, uma otimização multivariada foi feita, utilizando uma amostra de petróleo.

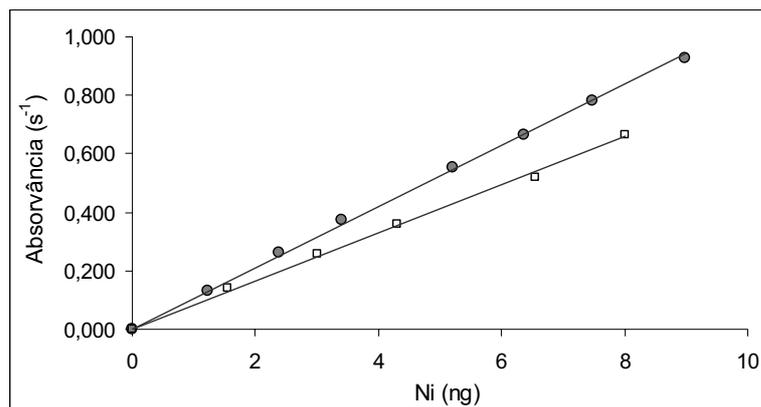


Figura 16: Curvas de calibração com padrão de (●) Ni inorgânico ( $y = 0,1048x$ ;  $R^2 = 0,9991$ ) e de (□) Ni conostan ( $y = 0,0821x$ ;  $R^2 = 0,9978$ ).

Inicialmente, foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^4$  para uma amostra de petróleo, com 4 fatores e 2 níveis. Os 16 ( $2^4$ ) experimentos foram feitos em triplicata e de modo randômico, obedecendo à combinação fornecida pelo planejamento fatorial completo para quatro fatores e dois níveis (Tabela 7). Os dados foram analisados utilizando o software de estatística Statistica 6.0 Statsoft (planejamento  $2^{(k-p)}$  Standard Design) e a literatura [104]. A Tabela 28 apresenta as variáveis estudadas e o valor de seus níveis.

Nesses estudos, visto que não tinha como manter constantes as massas utilizadas, ao invés de se trabalhar com os resultados de absorvância, trabalhou-se com os resultados normalizados pela massa (absorvância/massa), ou seja, concentração de Ni.

Por esse planejamento fatorial, pode-se verificar que os fatores temperatura de pirólise, temperatura de atomização e massa do modificador Pd são significativamente importantes ( $p < 0,05$ ) no intervalo estudado, em contraste com o fator rampa de pirólise. Apesar de o fator rampa de pirólise não ter apresentado significância, os resultados mostraram que a tendência da resposta é ser maior quando se utiliza menor rampa de pirólise (Figura 17). Assim, esse fator foi fixado no menor valor estudado e permitido pelo equipamento,  $10^\circ\text{C/s}$ .

Tabela 28: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de Ni em petróleo pelo planejamento fatorial completo  $2^4$ .

Variáveis	Níveis	
	-1	+1
Rampa de pirólise ( $^{\circ}\text{C}/\text{s}$ )	10	40
Temp. pirólise ( $^{\circ}\text{C}$ )	800	1200
Temp. atomização ( $^{\circ}\text{C}$ )	2400	2500
Massa de Pd ( $\mu\text{g}$ )	20	50

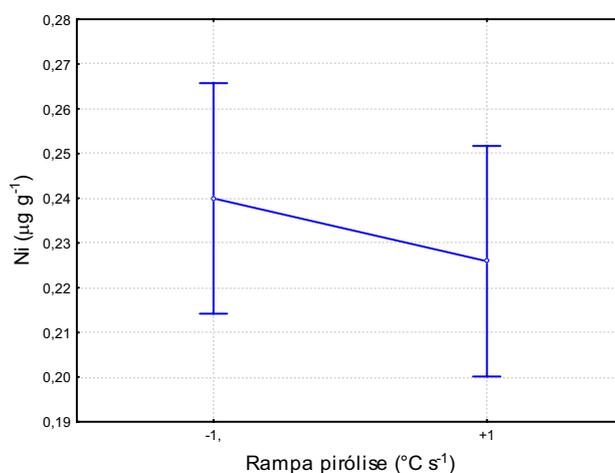


Figura 17: Tendência da concentração com a variação da rampa de pirólise (nível -1 =  $10^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ; nível +1 =  $40^{\circ}\text{C}/\text{s}$ ).

Porém, o valor do coeficiente de correlação ( $R^2$ ) ajustado mostrou-se pequeno (0,52) e o test-F apresentou falta de ajuste estatisticamente significativo, indicando que o modelo linear proposto não estava adequado. Assim, os fatores indicados como significativamente importantes pelo planejamento fatorial completo foram otimizados pelo planejamento composto central (estrela).

No planejamento estrela usa-se um ponto central que é expandido com um grupo de ‘pontos estrelas’ permitindo a estimativa de uma curvatura. A distância do ponto central para os pontos mais próximos é de  $\pm 1$ , e a distância do central para os ‘estrelas’ é de  $\pm \alpha$ , com  $\alpha = (2^{\text{n}^{\circ} \text{ fatores}})^{1/4}$ . Assim, foram realizados 16 experimentos, utilizando uma amostra de petróleo: 8 ( $2^3$ ) experimentos referentes ao planejamento fatorial, 6 ( $2 \times 3$ ) experimentos estrela, com  $\alpha = \pm 8^{1/4}$ , e 2

experimentos centrais (Tabela 29). As variáveis aqui estudadas, com os respectivos valores para cada nível, estão mostradas na Tabela 30.

Tabela 29: Planejamento composto central para três fatores (variáveis).

Experimento	Variáveis		
	A	B	C
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1,68	0	0
10	1,68	0	0
11	0	-1,68	0
12	0	1,68	0
13	0	0	-1,68
14	0	0	1,68
15	0	0	0
16	0	0	0

Tabela 30: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de Ni em petróleo pelo planejamento composto central.

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
(A) Temp. pirólise (°C)	848	950	1100	1250	1352
(B) Temp. atomização (°C)	2416	2450	2500	2550	2584
(C) Massa de Pd (µg)	3	10	20	40	47

Foi utilizado como ferramenta estatística para o planejamento composto central (estrela) o subprograma “Análise e Planejamento de Experimentos/Composto Central” do software de estatística Statistica 6.0 Statsoft (central

composite, non-factorial, surface designs) e a literatura [104]. O coeficiente de correlação ( $R^2$ ) ajustado obtido pelo planejamento composto central foi de 0,726, ou seja, 72,6% da variação ao redor da média pode ser explicada por este modelo. Assim, o modelo mostrou-se adequado para a otimização das variáveis estudadas, já que valores superiores a 70% são considerados aceitáveis por se tratar de análises traço.

A Tabela 31 apresenta os valores dos coeficientes de regressão das variáveis estatisticamente significativas. A variável temperatura de pirólise se comporta de forma quadrática, a temperatura de atomização se comporta de forma linear, e a variável massa de Pd apresenta comportamento tanto linear quanto quadrático. Não houve interação entre as variáveis com importância significativa.

Tabela 31: Coeficientes de regressão dos fatores estatisticamente significativos para Ni em petróleo pelo planejamento composto central.

Coeficientes de Regressão *						
Interc.	$Tp^2$	$Ta^2$	$Pd^2$	$Tp$	$Ta$	$Pd$
13,2999	-0,6290	ns	-0,4355	ns	0,4059	0,7995

\* Interc.,  $Tp$ ,  $Ta$ ,  $Pd$  e ns refere-se a interseção, temperatura de pirólise, temperatura de atomização, massa de Pd e não significativo, respectivamente.

Um modo mais fácil e usual de se visualizar quais as variáveis e interações foram estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) é através do diagrama de Pareto, que está apresentado na Figura 18. Os pontos críticos obtidos pelo planejamento composto central estão apresentados na Tabela 32.

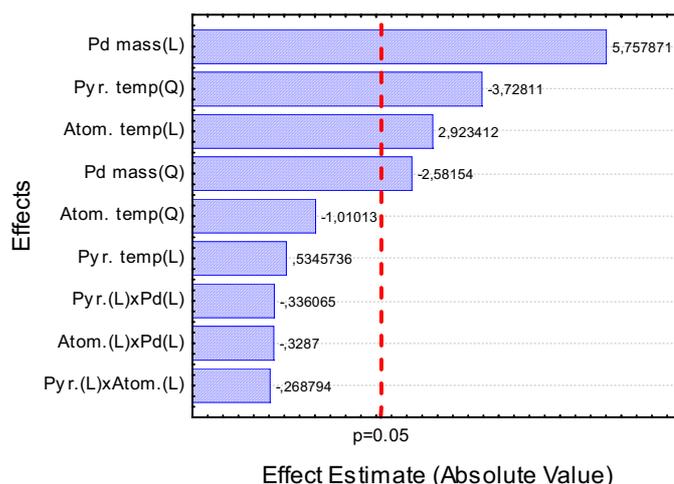


Figura 18: Diagrama de Pareto dos fatores otimizados pelo planejamento composto central para determinação de Ni em petróleo. (L) e (Q): comportamento linear e quadrático, respectivamente.

Tabela 32: Valores críticos (ótimos) dos fatores para a determinação de Ni em petróleo obtidos pelo planejamento composto central.

Variáveis	Crítico	
	Real	Codificado
Temp. pirólise (°C)	1097	-0,02
Temp. atomização (°C)	2552	1,05
Massa de Pd (µg)	29	0,85

A rampa e a temperatura de secagem foram otimizadas de modo univariado. Uma rampa de secagem lenta foi necessária, bem como uma temperatura de secagem alta, a fim de evitar projeções da amostra durante a etapa subsequente de pirólise.

O programa de temperatura, otimizado para a determinação de Ni em amostras de petróleo utilizando SS-GF AAS está apresentado na Tabela 33. Visto que a massa otimizada de Pd foi de 29 µg (Tabela 32), fixou-se a adição de 20 µL da solução modificadora de Pd 1500 µg mL<sup>-1</sup> (em HNO<sub>3</sub> 0,1% v/v e Triton X-100 0,025% v/v) sobre a amostra, cuja faixa de massa utilizada foi de 0,10 a 0,60 mg. Nessas condições, foram obtidos pulsos de absorção com perfis bem resolvidos

(Figura 19) e sinais de fundo sempre dentro da capacidade de correção do equipamento.

Tabela 33: Programa de temperatura otimizado para a determinação de Ni em amostras de petróleo utilizando SS-GF AAS.

Etapa	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Permanência (s)	Gás inerte*
Secagem	90	10	5	Max.
Secagem	150	10	5	Max.
Secagem	350	2	10	Max.
Pirólise	1100	10	30	Max.
Auto-zero	1100	0	6	Stop
Atomização	2550	2200	5	Stop
Limpeza	2650	1000	5	Max.

\* Max. = 2 L h<sup>-1</sup>

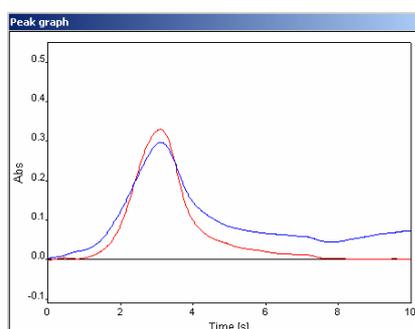


Figura 19: Perfil do pulso de absorção de Ni da sua determinação no petróleo C (0,58 mg); (-), sinal corrigido; (-), sinal de fundo (background).

### 3.2.4. Método de calibração do procedimento proposto

Utilizando o programa de temperatura e a massa de modificador de Pd otimizados, compararam-se duas curvas de calibração, uma aquosa, obtida a partir de padrão inorgânico de Ni em HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v e outra orgânica, obtida a partir de padrão orgânico de Ni (Conostan) em óleo base 75 (Figura 20).

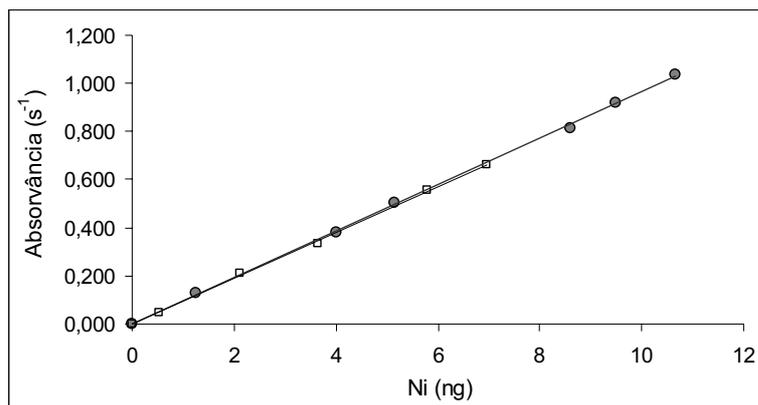


Figura 20: Curvas de calibração com padrão de (●) Ni inorgânico [ $y = 0,096(\pm 0,001)x$ ;  $R^2 = 0,9996$ ] e de (□) Ni orgânico [ $y = 0,095(\pm 0,001)x$ ;  $R^2 = 0,9991$ ] após otimização do método.

Boa linearidade foi observada em ambos os casos e não houve diferença estatisticamente significativa (Student-t test,  $p < 0,05$ ) entre suas sensibilidades. Em ambos os casos, a calibração foi realizada pesando-se as soluções de calibração nas plataformas de grafite utilizada para amostragem de sólidos. Os resultados advindos deste estudo indicam que a calibração com soluções de calibração aquosas pode ser possível, sendo adotada esta forma de calibração para os estudos seguintes, a confirmarem sua adequação. Deve-se observar que a calibração com soluções aquosas implica em substancial ganho de tempo, devido à maior facilidade de se manipular a solução aquosa em comparação com a solução em óleo.

### 3.2.5. Parâmetros de mérito

O limite de detecção calculado segundo a definição IUPAC ( $3s/a$ ,  $n=10$ , sendo  $s$  o desvio padrão calculado para dez medidas do branco da amostra e  $m$  a inclinação da respectiva curva de calibração), nas condições otimizadas ( $\lambda = 234,6$  nm and 0,4 Tesla), foi de 230 pg. Tendo em vista que não há branco da amostra no presente caso (petróleo sem ou com quantidade dos elementos estudados

abaixo do LD), o desvio padrão considerado foi o do branco da curva de calibração, ou seja, da solução modificadora.

Curvas de calibração com Ni inorgânico em HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v e Ni orgânico (Conostan) diluído em óleo base 75 apresentaram coeficientes de correlação maiores que 0,999.

Os coeficientes de variação calculados a partir medições consecutivas de materiais de referência NIST 1634c (17,5 µg g<sup>-1</sup> de Ni, n=5), ASTM CO 0504 (52,4 µg g<sup>-1</sup> de Ni, n=10) e de padrão orgânico de Ni Conostan (5,3 µg g<sup>-1</sup>, n=10) mostraram valores de 8, 7 e 7%, respectivamente.

A faixa linear obtida foi até 11 ng de Ni, abrangendo um amplo grupo de amostras de petróleo, com concentração de Ni podendo variar de 0,383 a 110 µg g<sup>-1</sup>. A massa característica correspondente foi de 45 pg de Ni.

O tempo médio total de medida é de 5 minutos, o que significa aproximadamente, a possibilidade de se analisarem 6 amostras por hora, para medidas em duplicata.

### **3.2.6. Exatidão**

A exatidão do procedimento proposto foi realizada pela determinação de Ni em materiais de referência e pela comparação com o método independente validado ASTM 5863-B [107]. Os resultados destas determinações, bem como das determinações de Ni em várias amostras de petróleo pelos dois métodos e os valores de Ni para cada material de referência, estão apresentados na Tabela 34.

Analisando os resultados da Tabela 34, pode-se verificar, através da aplicação do teste t-Student ( $p < 0,05$ ), que não há diferença estatisticamente significativa entre os valores de referência e aqueles obtidos pelo procedimento proposto nas análises dos materiais de referência. Além disso, também foi encontrada boa concordância entre os resultados obtidos para todas as amostras pelos procedimentos proposto e comparativo ASTM 5863-B, confirmando, assim, a exatidão do método desenvolvido.

Tabela 34: Ni (n=3) em materiais de referência e amostras de petróleos (A a N) pelo procedimento proposto e pelo comparativo ASTM 5863-B.

Amostra	Ni, $\mu\text{g g}^{-1}$ *		
	Valor de referência	Procedimento proposto	Procedimento ASTM 5863-B
NIST 1634c	17,5 $\pm$ 0,2	17,7 $\pm$ 1,5**	-
ASTM CO 0403	10,4 $\pm$ 1,3	12,4 $\pm$ 1,6	13,3 $\pm$ 0,4
ASTM CO 0311	10,2 $\pm$ 2,6	11,4 $\pm$ 1,8	11,9 $\pm$ 0,4
ASTM CO 0504	52,4 $\pm$ 7,1	57,0 $\pm$ 4,0***	54,2 $\pm$ 0,3
A	-	11,2 $\pm$ 0,1	12,5 $\pm$ 0,6
B	-	19,7 $\pm$ 1,5	19,4 $\pm$ 0,6
C	-	15,5 $\pm$ 1,5	14,3 $\pm$ 0,6
D	-	23,2 $\pm$ 2,4	21,3 $\pm$ 1,1
E	-	14,7 $\pm$ 0,5	14,3 $\pm$ 0,6
F	-	11,9 $\pm$ 1,9	11,2 $\pm$ 0,6
G	-	11,6 $\pm$ 0,2	11,4 $\pm$ 0,6
H	-	19,2 $\pm$ 2,4	22,1 $\pm$ 1,4
I	-	8,4 $\pm$ 0,7	7,9 $\pm$ 0,6
J	-	20,8 $\pm$ 3,3	19,6 $\pm$ 0,6
K	-	24,8 $\pm$ 0,3	22,5 $\pm$ 0,6
L	-	9,4 $\pm$ 0,4	8,9 $\pm$ 0,6
M	-	11,7 $\pm$ 0,6	10,4 $\pm$ 0,6
N	-	34,7 $\pm$ 2,4	35,5 $\pm$ 1,6

\*  $\pm$  desvio padrão ; \*\* n=5; \*\*\* n=10

### 3.3. Determinação de Cu, Fe e V em petróleo utilizando SS-GF AAS

#### 3.3.1. Modificador de matriz

Para a determinação direta de Cu, Fe e V em petróleo por SS-GF AAS foi estudado inicialmente a necessidade e a performance do modificador convencional de paládio (Pd) e do modificador permanente de irídio (Ir).

Neste experimento utilizaram-se as linhas de ressonância, o campo magnético de 0,80 Tesla de intensidade e calibração com soluções aquosas (em HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v). A massa de modificador de Pd (30 µg) e o programa de temperatura (Tabela 33) utilizados foram os otimizados em estudos prévios relativos à determinação de Ni em petróleo por SS-GF AAS (item 3.2.3); porém, utilizaram-se temperaturas de atomização e limpeza superiores (2650°C e 2700°C, respectivamente).

Como já discutido, devido a este trabalho estar sendo realizado com acessório para análise de sólidos, todas as determinações realizadas foram feitas mediante medidas de massa da solução padrão ou amostra, ao invés de volume.

Foram feitos testes utilizando uma amostra de petróleo sem modificador, com modificador convencional de paládio (Pd) e com modificador permanente de irídio (Ir). O Pd foi utilizado de duas formas: adicionando 20 µL de Pd 1500 µg mL<sup>-1</sup> (em HNO<sub>3</sub> 0,2% v/v contendo Triton X-100 0,025% v/v) à plataforma de grafite e secando-o sobre a superfície da plataforma antes de cada pesagem da amostra ou, após a pesagem, colocando-o sobre a amostra. A presença de Triton X-100 na solução modificadora de Pd foi estudada no trabalho anterior (item 3.2.1). Já o Ir foi depositado (600 µg) na plataforma conforme item 3.1.4.

Os resultados deste estudo estão mostrados na Tabela 35. Para comparação, os resultados obtidos pela determinação de metais na amostra de petróleo por ICP OES, após mineralização ácida assistida por microondas, foram apresentadas e tomadas como “valores esperados”.

Tabela 35: Determinação de Cu, Fe e V em petróleo sem modificador, com modificador convencional (Pd) ou com modificador permanente (Ir); “concentrações esperadas” foram obtidas por ICP OES após mineralização.

Elemento	Modificador				Valor esperado
	Sem	Ir permanente	Pd		
			Pré-tratamento	Após pesagem	
Cu ( $\text{ng g}^{-1}$ )	$82 \pm 13$	$51 \pm 8$	$90 \pm 10$	$102 \pm 9$	$110 \pm 9$
Fe ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$8,5 \pm 1,5$	$3,2 \pm 0,9$	$7,1 \pm 1,2$	$8,2 \pm 0,4$	$9,4 \pm 0,9$
V ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )	$21,7 \pm 0,7$	$17,6 \pm 1,9$	$24,8 \pm 2,5$	$27,6 \pm 1,6$	$32 \pm 4$

Os resultados apresentados na Tabela 35 indicam que o modificador permanente de Ir, nas condições utilizadas, não se mostrou eficiente, sendo necessários estudos mais aprofundados se tiver que ser usado para análises diretas de petróleo por GF AAS. Os melhores resultados foram observados com o uso do modificador convencional de Pd dispensado sobre a amostra, não havendo diferença significativa entre os resultados encontrados e os esperados (teste t). No caso do Fe, quando não se utilizou modificador também não houve diferença significativa entre o resultado encontrado e o esperado; porém, através do teste F, verificou-se que a repetitividade é significativamente melhor quando se usa o modificador de Pd sobre a amostra.

Assim, o modificador convencional de Pd em  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v e Triton X-100 0,025% v/v foi utilizado nas investigações que se seguem para a determinação de Cu, Fe e V em petróleo utilizando SS-GF AAS.

### 3.3.2. Linha espectral e campo magnético

O objetivo principal do presente trabalho é a determinação direta dos elementos estudados no petróleo, evitando qualquer pré-tratamento da amostra, incluindo diluição. Entretanto, assim como observado para o Ni (item 3.2.2), as concentrações de Fe e V normalmente encontrados no petróleo são altas (nível de

$\mu\text{g g}^{-1}$ ). Para esses dois elementos foi estudada a diminuição da sensibilidade utilizando linhas de absorvância ( $\lambda$ ) secundárias e variando a intensidade do campo magnético usado para a correção de fundo (sensibilidade máxima no modo 2 campos em 0,80 Tesla). Estudos com relação à variação da força do campo magnético estão apresentados na literatura [112,113].

Para a determinação de Cu, devido à sua baixa concentração encontrada no petróleo (nível de  $\text{ng g}^{-1}$ ), a diminuição da sensibilidade não é necessária, e as condições instrumentais foram aquelas de maior sensibilidade, que são  $\lambda = 324,8$  nm e intensidade do campo igual a 0,80 Tesla.

Com relação à diminuição da sensibilidade pelo uso de linhas alternativas, foram construídas duas curvas de calibração com soluções de calibração aquosas para o Fe e para o V (Fe  $10 \mu\text{g mL}^{-1}$  e V  $50 \mu\text{g mL}^{-1}$ ), medindo massa do padrão ao invés de volume, utilizando para cada curva um comprimento de onda ( $\lambda$ ) diferente: um  $\lambda$  de máxima sensibilidade (100%; 248,3 e 318,4 nm, para Fe e V, respectivamente), e outro  $\lambda$  de menor sensibilidade, (27% e 302,1 nm para Fe e 33% e 306,1 nm para V). O campo magnético foi mantido em 0,80 Tesla. Foi verificado (Figura 21 e Figura 22) que, para todos os  $\lambda$ , as curvas apresentaram ótima linearidade e, como esperado, a curva com o  $\lambda$  secundário apresentou uma sensibilidade muito menor (queda de 72% para o Fe e 56% para o V). Assim, optou-se trabalhar com as linhas de emissão das lâmpadas de catodo oco de menor sensibilidade para cada elemento:  $\lambda = 302,1$  nm para o Fe e  $\lambda = 306,1$  nm para o V.

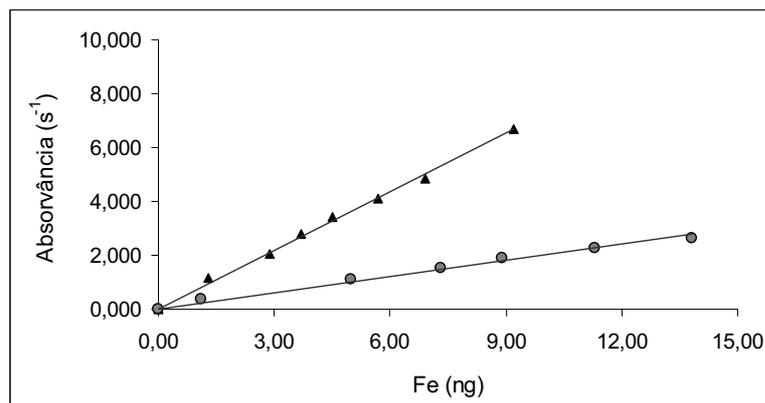


Figura 21: Curvas de calibração com padrão aquoso de Fe: (▲)  $\lambda = 248,3$  nm ( $y = 0,7258x$ ;  $R^2 = 0,9966$ ) e (●)  $\lambda = 302,1$  nm ( $y = 0,2012x$ ;  $R^2 = 0,9902$ ).

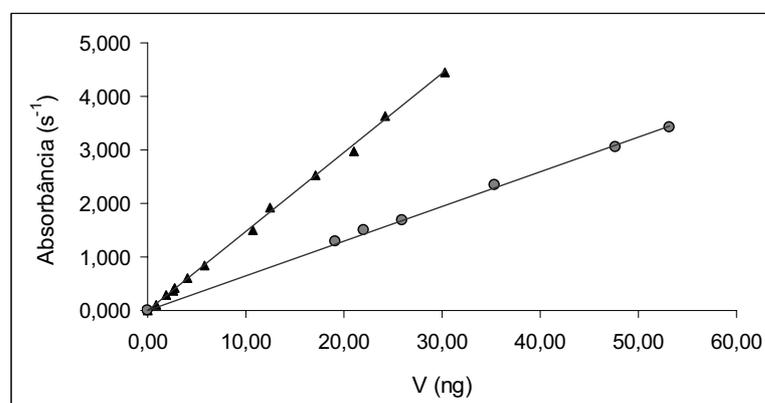


Figura 22: Curvas de calibração com padrão aquoso de V: (▲)  $\lambda = 318,4$  nm ( $y = 0,1471x$ ;  $R^2 = 0,9988$ ) e (●)  $\lambda = 306,1$  nm ( $y = 0,0650x$ ;  $R^2 = 0,9983$ ).

O experimento com a variação do campo magnético foi realizado utilizando uma amostra de petróleo, e levando em consideração tanto a sensibilidade quanto a razão sinal(s)/background(bg). Para o V foi mantido constante o  $\lambda$  em 306,1 nm e variada a intensidade do campo magnético no modo 2 campos de 0,80 para 0,60, 0,40 e 0,20 Tesla. Observou-se para o campo com 0,60 Tesla ( $s/bg = 0,31$ ; sensibilidade = 95%) que a correção de fundo era eficiente e que houve uma queda de sensibilidade, embora de apenas 5%, em relação ao campo usual de 0,80bTesla ( $s/bg = 0,38$ ; sensibilidade = 100%). Para o campo com 0,40 Tesla ( $s/bg = 0,30$ ; sensibilidade = 70%), a correção de fundo ainda estava sendo eficiente e houve uma queda de sensibilidade de aproximadamente 30%. Para o campo com 0,20 Tesla ( $s/bg = 0,13$ ; sensibilidade = 30%), apesar de ter

apresentado uma queda da sensibilidade de 70%, comprometeu a possibilidade de apresentar bons resultados, devido a não promover correção eficiente das interferências. Assim, a linha secundária,  $\lambda = 306,1$  nm, e o campo com uma intensidade de 0,40 Tesla foram escolhidos e usados nos próximos experimentos com V.

Valores semelhantes a esses de queda de sensibilidade também foram encontrados para os experimentos do Fe, usando a linha secundária  $\lambda = 302,1$  nm. Porém, para o Fe, a escolha da linha secundária 302,1 nm foi suficiente para diminuir a sensibilidade do método, fazendo com que todas as amostras de petróleo analisadas caíssem dentro do intervalo linear da curva de calibração. Assim, não foi necessária a redução da intensidade do campo magnético, que foi mantido em 0,80 Tesla. Porém, se amostras de petróleo com teores de Fe maiores tiverem que ser analisadas, a sensibilidade pode ser ainda reduzida em cerca de 30%, usando 0,40 Tesla de intensidade do campo magnético no modo 2 campos.

### **3.3.3. Otimização do procedimento proposto**

A rampa e temperatura de secagem do programa de temperatura e o volume do modificador de matriz (20  $\mu$ L) foram os mesmos usados no estudo anterior de determinação de Ni em petróleo (itens 3.2.1 e 3.2.3).

Testes univariados foram realizados para escolher a melhor rampa de atomização e a temperatura de limpeza mínima necessária para evitar efeito de memória. A rampa de atomização foi escolhida em função do perfil do pulso de absorção, e a temperatura de limpeza variou para cada elemento (2600, 2700 e 2750°C para Cu, Fe e V, respectivamente), conforme suas características refratárias.

Para se determinar as melhores temperaturas de pirólise e atomização, bem como a massa de Pd para cada elemento, foi utilizada otimização multivariada. Inicialmente, utilizando-se uma amostra de petróleo, foi realizado um planejamento fatorial completo  $2^3$ , com 3 variáveis e 2 níveis. Os 8 ( $2^3$ ) experimentos foram feitos em triplicata e de modo randômico, obedecendo a

combinação fornecida pelo planejamento fatorial completo para três fatores e dois níveis (Tabela 36). Os dados foram analisados utilizando o software Statistica 6.0 Statsoft e a literatura [104]. A Tabela 37 apresenta as variáveis estudadas e o valor de seus níveis.

Tabela 36: Planejamento fatorial completo para três fatores (variáveis) e dois níveis ( $2^3$ ).

Experimento	Variáveis		
	A	B	C
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

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  $2^3$ .

Variáveis	Níveis					
	Cu		Fe		V	
	-1	+1	-1	+1	-1	+1
(A) Temp. pirólise ( $^{\circ}\text{C}$ )	600	1000	800	1200	900	1300
(B) Temp. atomização ( $^{\circ}\text{C}$ )	2100	2400	2300	2500	2500	2700
(C) Massa de Pd ( $\mu\text{g}$ )	10	30	10	30	10	30

Nesses estudos, trabalhou-se com os resultados de concentração do elemento.

Neste passo da otimização multivariada, todos os fatores e algumas interações, para cada elemento estudado, mostraram significância estatística ( $p < 0,05$ ). Entretanto, o test-F mostrou falta de ajuste para todos os modelos, indicando que o modelo linear não é adequado para explicar o comportamento das variáveis. Assim, utilizou-se outro modelo, que considera tanto comportamento

linear quanto quadrático, para otimizar essas variáveis: planejamento composto central (estrela).

Neste caso, foram feitos 16 experimentos ( $n=3$ ):  $2^3$  experimentos referentes ao planejamento fatorial, 2x3 experimentos estrela, com  $\alpha = \pm 8^{1/4}$ , e 2 experimentos centrais (Tabela 29). Os pontos centrais foram escolhidos levando em conta os resultados do planejamento fatorial e outros trabalhos [59,114,115]. Os experimentos foram realizados de forma randômica, com uma amostra de petróleo, e os diferentes níveis estão apresentados nas tabelas para Cu (Tabela 38), Fe (Tabela 39) e V (Tabela 40).

Tabela 38: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de Cu em petróleo pelo planejamento composto central.

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Temp. pirólise (°C)	625	720	860	1000	1095
Temp. atomização (°C)	2250	2270	2300	2430	2518
Massa de Pd ( $\mu\text{g}$ )	3	10	20	30	37

Tabela 39: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de Fe em petróleo pelo planejamento composto central.

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Temp. pirólise (°C)	748	850	1000	1150	1252
Temp. atomização (°C)	2432	2500	2600	2700	2768
Massa de Pd ( $\mu\text{g}$ )	3	10	20	30	37

Tabela 40: Variáveis estudadas e seus níveis para a otimização do procedimento de determinação de V em petróleo pelo planejamento composto central.

Variáveis	Níveis				
	-1,68	-1	0	+1	+1,68
Temp. pirólise (°C)	764	900	1100	1300	1436
Temp. atomização (°C)	2432	2500	2600	2700	2768
Massa de Pd ( $\mu\text{g}$ )	3	10	20	30	37

Foi utilizado como ferramenta estatística para o planejamento composto central (estrela) a “Análise e Planejamento de Experimentos/ Composto Central” do software Statistica 6.0 Statsoft e a literatura [104].

Os coeficientes de correlação ( $R^2$ ) ajustados, obtidos pelo planejamento composto central para o Cu, o Fe e o V foram de 0,925, 0,866 e 0,969, respectivamente. Assim, o modelo mostrou-se adequado para a otimização das variáveis estudadas para todos os elementos, já que valores superiores a 80% são considerados ótimos por se tratar de análises de elementos traço.

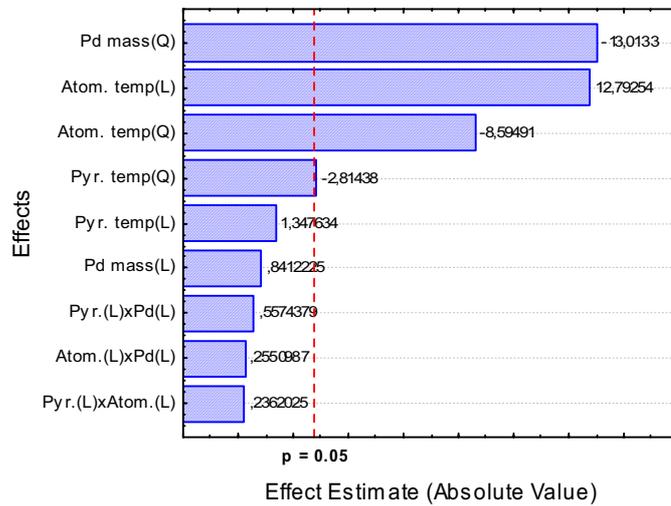
A Tabela 41 apresenta os valores dos coeficientes de regressão das variáveis estatisticamente significativas para cada elemento. Para o Cu, a variável temperatura de pirólise se comporta de forma quadrática, a temperatura de atomização se comporta tanto de forma linear quanto quadrática, e a variável massa de Pd apresentou comportamento quadrático. Não houve interação entre as variáveis com importância significativa para este elemento. Para o Fe, as variáveis temperatura de pirólise e de atomização apresentaram comportamento tanto linear quanto quadrático e a massa de Pd se comporta de forma quadrática. Também não houve interação entre as variáveis com importância significativa para este elemento. Já para o V, a variável temperatura de pirólise não se mostra significativamente importante quando sozinha, porém apresenta importância na interação com a massa de Pd; a temperatura de atomização apresenta comportamento tanto linear quanto quadrático e a massa de Pd se comporta de forma quadrática. A interação temperatura de atomização e massa de Pd também é significativamente importante.

Tabela 41: Coeficientes de regressão dos fatores estatisticamente significativos para Cu, Fe e V em petróleo pelo planejamento composto central.

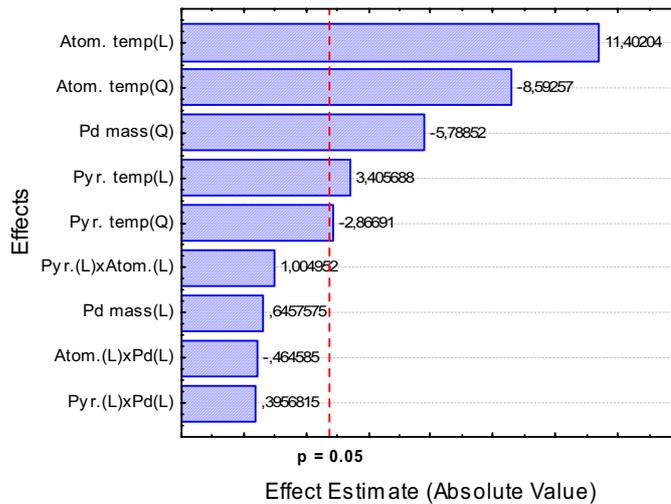
	Coeficientes de Regressão*									
	Interc.	$T_p^2$	$T_a^2$	$m^2$	$T_p$	$T_a$	$m$	$T_p \cdot T_a$	$T_p \cdot m$	$T_a \cdot m$
<b>Cu</b>	22,5018	-0,2855	-0,8719	-1,3201	ns	1,2959	ns	ns	ns	ns
<b>Fe</b>	1,4633	-0,0229	-0,0685	-0,0462	0,0271	0,0908	ns	ns	ns	ns
<b>V</b>	13,9574	ns	-1,2897	-1,1000	ns	5,6719	ns	ns	-0,6253	0,5757

\* Interc.,  $T_p$ ,  $T_a$ , Pd e ns refere-se a interseção, temperatura de pirólise, temperatura de atomização, massa de Pd e não significativo, respectivamente.

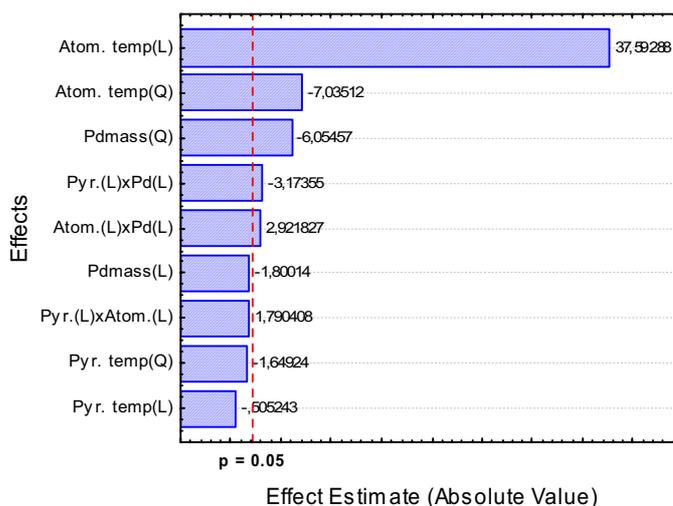
Um modo mais fácil e usual de se visualizar quais as variáveis e interações foram estatisticamente significativas ( $p < 0,05$ ) é através dos diagramas de Pareto, que estão apresentados na Figura 23, para Cu, Fe e V.



(a)



(b)



(c)

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, respectivamente.

Os pontos críticos obtidos pelo planejamento composto central estão apresentados na Tabela 42. Para V, a temperatura de atomização crítica ficou acima da faixa estudada e também acima da temperatura máxima recomendada para o instrumento. Assim, foi escolhida 2700°C como temperatura de atomização, que é a maior que deve ser adotada no trabalho de rotina. Todos os outros pontos críticos ficaram dentro da faixa estudada, confirmando a adequação do experimento de otimização.

Tabela 42: Valores críticos (ótimos) dos fatores para a determinação de Cu, Fe e V em petróleo obtidos pelo planejamento composto central.

Elemento	Valores críticos (ótimos)					
	$T_p$ (°C)		$T_a$ (°C)		m (µg)	
	Real	Codificado	Real	Codificado	Real	Codificado
<b>Cu</b>	901	0,29	2398	0,75	20,5	0,05
<b>Fe</b>	1114	0,76	2665	0,72	20,5	0,05
<b>V</b>	1312	1,06	2839	2,39	22	0,20

Os programas de temperatura otimizados para a determinação de Cu, Fe e V em amostras de petróleo utilizando SS-GF AAS estão apresentados na Tabela 43. Devido aos valores das massas ótimas de Pd para todos os elementos estarem bem próximos de 20 µg, foi fixada a adição de 20 µL da solução modificadora de Pd 1000 µg mL<sup>-1</sup> (em HNO<sub>3</sub> 0,1% v/v e Triton X-100 0,025% v/v) sobre a amostra. Nessas condições, foram obtidos picos com perfis bem resolvidos (Figura 24) e sinais de fundo sempre dentro da capacidade de correção do equipamento.

Como já comentado (item 3.1.2), os valores reais de temperatura apresentados na Tabela 42 não precisam ser tomados exatamente, visto que os equipamentos não possuem tal sensibilidade no ajuste de temperatura, e seu deslocamento para valores um pouco acima ou abaixo não muda significativamente a resposta, o que pode ser depreendido das equações das superfícies de respostas cujos coeficientes de regressão estão apresentados na Tabela 41.

Tabela 43: Programa de temperatura otimizado para a determinação de Cu, Fe e V em amostras de petróleo utilizando SS-GF AAS.

Etapa	Cu				Fe				V			
	Temp. (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Tempo (s)	Gás inerte*	Temp. (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Tempo (s)	Gás inerte*	Temp. (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Tempo (s)	Gás inerte*
Secagem	90	10	5	Max.	90	10	5	Max.	90	10	5	Max.
Secagem	150	10	5	Max.	150	10	5	Max.	150	10	5	Max.
Secagem	350	2	10	Max.	350	2	10	Max.	350	2	10	Max.
Pirólise	900	50	20	Max.	1100	50	10	Max.	1300	50	20	Max.
Auto-zero	900	0	6	Stop	1100	0	6	Stop	1300	0	6	Stop
Atomização	2400	2400	9	Stop	2650	2500	10	Stop	2700	1800	10	Stop
Limpeza	2600	1000	3	Max.	2700	500	2	Max.	2750	100	2	Max.

\*Max. = 2L h<sup>-1</sup>

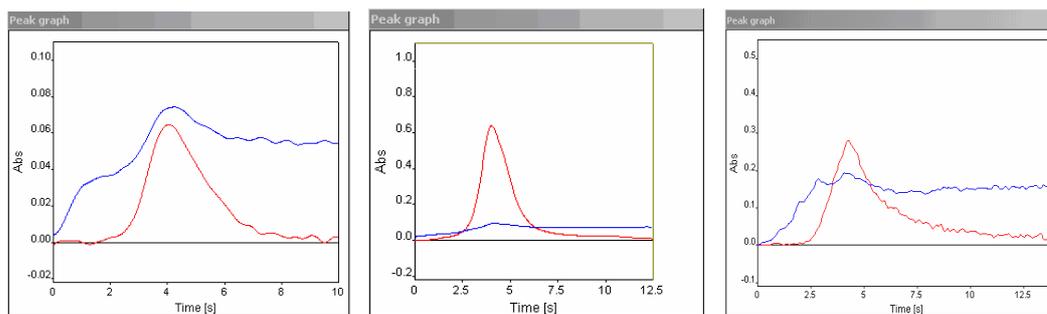


Figura 24: Perfis dos pulsos de absorção de Cu (NIST 1634c: 0,21 mg), Fe (petróleo M: 0,89 mg) e V (petróleo E: 0,55 mg), respectivamente, na determinação em amostras de petróleo; (-) sinal corrigido; (-) sinal de fundo (background).

### 3.3.4. Método de calibração do procedimento proposto

Comparou-se uma curva de calibração aquosa (em  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v), construída a partir de um padrão inorgânico, com uma obtida com um padrão organometálico (em óleo base 75), para cada elemento estudado, utilizando os respectivos programas de temperatura e a massa de modificador de Pd, otimizados.

Para Cu (Figura 25), Fe (Figura 26) e V (Figura 27), boa linearidade foi observada e não houve diferença estatisticamente significativa (teste t-Student,  $p < 0,05$ ) entre as sensibilidades das curvas aquosa e orgânica. Em ambos os casos a calibração foi realizada pesando-se as soluções analíticas nas plataformas de grafite. Nas equações das curvas, contidas nas legendas das figuras, y se refere à absorvância integrada e x à massa do analito.

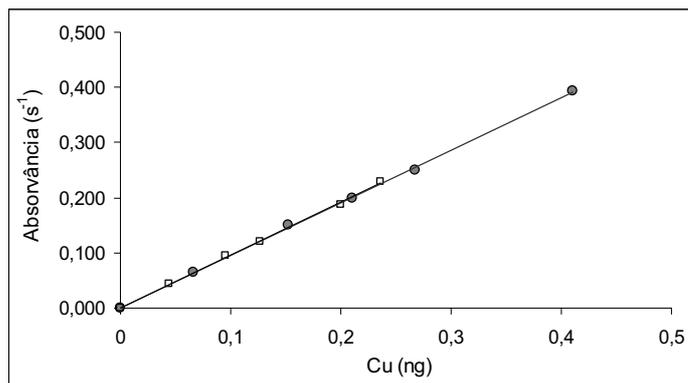


Figura 25: Curvas de calibração com padrão de (●) Cu inorgânico [ $y = 0,949 (\pm 0,002)x$ ;  $R^2 = 0,9988$ ] e de (□) Cu orgânico [ $y = 0,952 (\pm 0,002)x$ ;  $R^2 = 0,9984$ ] após otimização do método.

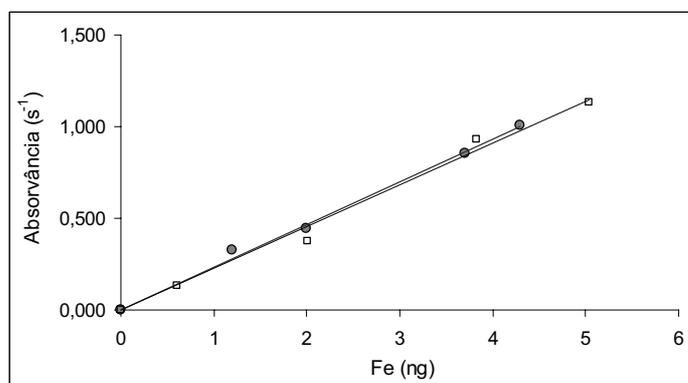


Figura 26: Curvas de calibração com padrão de (●) Fe inorgânico [ $y = 0,231 (\pm 0,002)x$ ;  $R^2 = 0,9978$ ] e de (□) Fe orgânico [ $y = 0,229 (\pm 0,002)x$ ;  $R^2 = 0,9840$ ] após otimização do método.

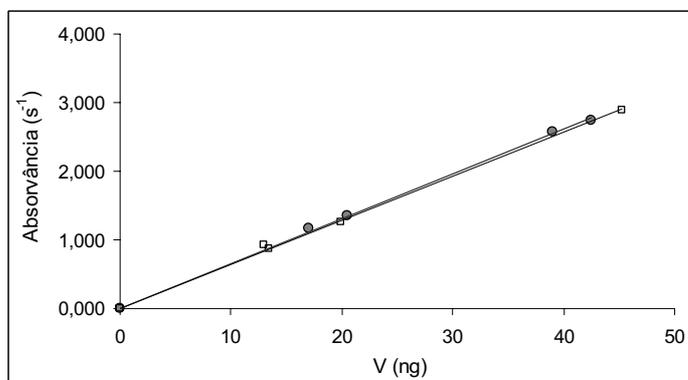


Figura 27: Curvas de calibração com padrão de (●) V inorgânico [ $y = 0,064 (\pm 0,001)x$ ;  $R^2 = 0,9987$ ] e de (□) V orgânico [ $y = 0,063 (\pm 0,001)x$ ;  $R^2 = 0,9962$ ] após otimização do método.

Assim, baseando-se nos resultados deste estudo, a calibração com solução analítica aquosa indicou-se possível, sendo adotada como forma de calibração do método proposto, devido à maior facilidade de se manusearem soluções aquosas do que em óleo.

### 3.3.5. Parâmetros de mérito

Os limites de detecção, obtidos nas condições otimizadas, foram de 10, 200 e 800 pg de Cu, Fe e V, respectivamente, calculados segundo a definição IUPAC (ver item 3.2.5). É importante lembrar que para Fe e V os parâmetros instrumentais utilizados não foram aqueles de máxima sensibilidade, podendo-se, assim, buscar melhores LD se necessário.

As massas características correspondentes foram de 6, 19 e 72 pg para Cu, Fe e V, respectivamente. As faixas lineares obtidas foram até 1,5 ng para Cu, 15 ng para Fe e 60 ng para V. As massas típicas de petróleo utilizadas foram de 0,10 a 3,00 mg para Cu e Fe e 0,10 a 1,5 mg para V, abrangendo um grupo de petróleos cujas concentrações podem variar de 0,003 a 15  $\mu\text{g g}^{-1}$  de Cu, 0,07 a 150  $\mu\text{g g}^{-1}$  de Fe e 0,53 a 600  $\mu\text{g g}^{-1}$  de V.

Coefficientes de variação para o Cu, calculados a partir de cinco medições consecutivas de materiais de referência NIST 1634c (690  $\text{ng g}^{-1}$ ) e ASTM CO 0504 (44,4  $\text{ng g}^{-1}$ ) mostraram valores de 5 e 9%, respectivamente. Para o Fe, a partir de cinco medições consecutivas do NIST 1085a (100  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e do ASTM CO 0311 (7  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) valores de 6 e 11% foram obtidos, respectivamente. Já para o V, a partir de cinco medições consecutivas do NIST 1634c (28,2  $\mu\text{g g}^{-1}$ ) e do ASTM CO 0504 (257  $\mu\text{g g}^{-1}$ ), esses valores foram de 5 e 11%, respectivamente.

O tempo médio total de medida é de 5 minutos, o que significa aproximadamente 6 amostras por hora, para medidas em duplicata.

### 3.3.6. Exatidão

A exatidão do procedimento proposto foi investigada pela determinação de Cu, Fe e V em materiais certificados (NIST 1634c e NIST 1085a) e óleos crus de referência (ASTM CO 0403, 0311 e 0504). Além disso, o procedimento proposto foi comparado com métodos independentes, pela análise de 14 amostras reais, cujas viscosidades apresentavam-se entre 8 e 900 mPas, a 60°C. Para o V, o método comparativo usado foi o ASTM 5863-B [107], o qual dilui o petróleo com xileno e realiza a quantificação por F AAS (item 2.2.4.2). Para o Cu e o Fe, o método comparativo usado foi desenvolvido por González *et al* [91] que, após diluirm o petróleo com xileno, realizam a quantificação por GF AAS (item 2.2.4.1).

Analisando os resultados das determinações de Cu (Tabela 44), Fe (Tabela 45) e V (Tabela 46), apresentados juntamente com os valores para cada material de referência, e promovendo uma análise de variância (ANOVA), pode-se verificar que não há diferença estatisticamente significativa entre os valores de referência e aqueles obtidos pelo procedimento proposto nas análises dos materiais de referência. Além disso, também foi encontrada boa concordância entre os resultados obtidos para todas as amostras pelos procedimentos proposto e comparativos, assegurando-se assim, a exatidão dos procedimentos desenvolvidos.

Tabela 44: Cu (n=3) em materiais de referência e amostras de petróleos (A a N) pelo procedimento proposto e pelo comparativo [91].

Amostra	Cu, ng g <sup>-1*</sup>		
	Valor de referência	Procedimento proposto	Procedimento comparativo
ASTM CO 0311	-	149 ± 18	150 ± 7
ASTM CO 0403	-	85 ± 8	110 ± 6
ASTM CO 0504	-	44 ± 4	45 ± 2
NIST 1634c	690 ± 60 <sup>▲</sup>	685 ± 35	746 ± 53
A	-	< 4	< 9
B	-	9,1 ± 0,7	< 9
C	-	8 ± 2	< 9
D	-	6 ± 2	< 9
E	-	< 4	< 9
F	-	< 4	< 9
G	-	< 4	< 9
H	-	21 ± 5	22 ± 1
I	-	< 4	< 9
J	-	20,5 ± 0,6	17 ± 2
K	-	267 ± 2	368 ± 27
L	-	9,3 ± 0,1	10 ± 3
M	-	< 4	< 9
N	-	24 ± 6	22 ± 2

\* ± desvio padrão; <sup>▲</sup>determinada por ICP OES após mineralização ácida em forno de microondas;

- não determinado.

Tabela 45: Fe (n=3) em materiais de referência e amostras de petróleos (A a N) pelo procedimento proposto e pelo comparativo [91].

Amostra	Fe, $\mu\text{g g}^{-1*}$		
	Valor de referência	Procedimento proposto	Procedimento comparativo
ASTM CO 0311	7 $\pm$ 2	9 $\pm$ 1	12 $\pm$ 2
ASTM CO 0403	1,8 $\pm$ 0,3	1,7 $\pm$ 0,4	1,9 $\pm$ 0,1
ASTM CO 0504	1,5 $\pm$ 0,7	0,6 $\pm$ 0,2	0,4 $\pm$ 0,1
NIST 1634c	-	92 $\pm$ 1	73 $\pm$ 23
NIST 1085a	100 $\pm$ 2	107 $\pm$ 6	100 $\pm$ 2
A	-	1,04 $\pm$ 0,04	1,0 $\pm$ 0,2
B	-	2,5 $\pm$ 0,1	2,1 $\pm$ 0,1
C	-	1,6 $\pm$ 0,3	1,0 $\pm$ 0,1
D	-	3,2 $\pm$ 0,3	2,7 $\pm$ 0,1
E	-	1,1 $\pm$ 0,1	1,1 $\pm$ 0,1
F	-	0,8 $\pm$ 0,1	0,9 $\pm$ 0,1
G	-	0,90 $\pm$ 0,04	0,9 $\pm$ 0,1
H	-	5,9 $\pm$ 0,3	6,2 $\pm$ 0,4
I	-	3 $\pm$ 1	1,5 $\pm$ 0,1
J	-	12 $\pm$ 1	8,9 $\pm$ 0,3
K	-	19,1 $\pm$ 0,1	19 $\pm$ 3
L	-	9,4 $\pm$ 0,5	6,4 $\pm$ 0,1
M	-	12,1 $\pm$ 0,9	8,5 $\pm$ 0,1
N	-	3,1 $\pm$ 0,1	2,7 $\pm$ 0,1

\*  $\pm$  desvio padrão; <sup>^</sup>determinada por ICP OES após mineralização ácida em microondas;

- não determinado.

Tabela 46: V (n=3) em materiais de referência e amostras de petróleos (A a N) pelo procedimento proposto e pelo comparativo [107].

Amostra	V, $\mu\text{g g}^{-1}$ *		
	Valor de referência	Procedimento proposto	Procedimento comparativo
ASTM CO 0311	32 $\pm$ 5	32 $\pm$ 2	34 $\pm$ 4
ASTM CO 0403	24 $\pm$ 4	24,8 $\pm$ 0,8	26 $\pm$ 2
ASTM CO 0504	257 $\pm$ 35	252 $\pm$ 12	230 $\pm$ 14
NIST 1634c	28,2 $\pm$ 0,4	28 $\pm$ 3	24 $\pm$ 4
A	-	18 $\pm$ 2	19 $\pm$ 2
B	-	31 $\pm$ 3	29 $\pm$ 3
C	-	23,5 $\pm$ 0,4	23 $\pm$ 3
D	-	40 $\pm$ 3	34 $\pm$ 6
E	-	27 $\pm$ 1	23 $\pm$ 3
F	-	22,3 $\pm$ 0,9	20 $\pm$ 2
G	-	23,3 $\pm$ 0,2	19,4 $\pm$ 3,3
H	-	5,4 $\pm$ 0,2	3,9 $\pm$ 0,9
I	-	2,3 $\pm$ 0,1	1,8 $\pm$ 0,4
J	-	3,8 $\pm$ 0,3	1,8 $\pm$ 0,5
K	-	5,0 $\pm$ 0,5	3,6 $\pm$ 0,9
L	-	22,1 $\pm$ 0,8	17,7 $\pm$ 4,0
M	-	25 $\pm$ 1	19 $\pm$ 4
N	-	5,9 $\pm$ 0,1	5 $\pm$ 1

\*  $\pm$  desvio padrão; <sup>^</sup>determinada por ICP OES após mineralização ácida em microondas;

- não determinado.