

Resultados e discussões

3.1 Separação de subfrações porfirínicas

3.1.1 Fracionamento de maltenos

O óleo T1 foi empregado para os experimentos e foi previamente desasfaltenado segundo o procedimento descrito no item 2.1.1, resultando em cerca de 0,6 g de asfaltenos e 16 g de maltenos. Dois testes preliminares (A e B, ver item 2.1.2.2) foram feitos a partir da fração de maltenos. Nos testes foram utilizados gradientes de eluição com polaridade crescente, do heptano ao diclorometano, com três mudanças de fase móvel no teste A e quatro no teste B. Os gráficos de absorbância em 400 nm dos testes A e B em função do volume de retenção (V_R) estão representados na Figura 3.1 (A e B). Os volumes de retenção zero correspondem à mudança para fase móvel polar. Foi omitido o volume correspondente ao heptano (50 mL) para simplificar o gráfico.

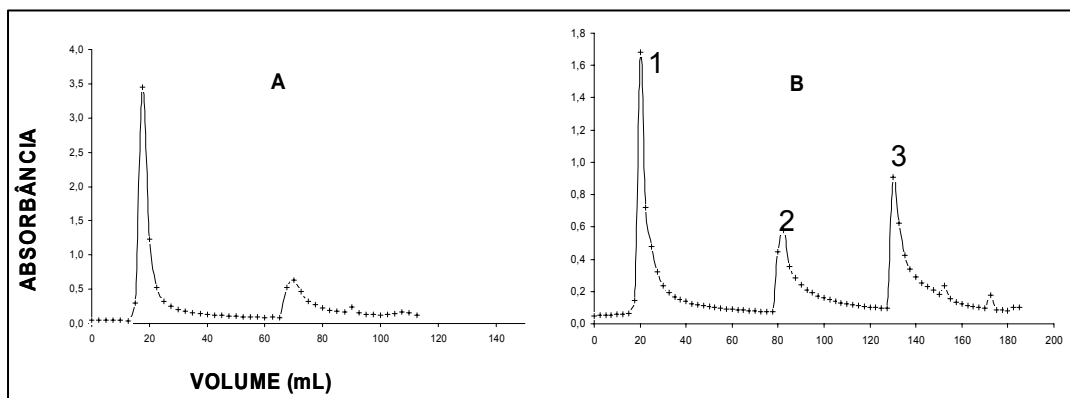


Figura 3.1: Testes A e B mostrando a separação de maltenos por cromatografia líquida em coluna de silicagel com vazão variável da fase móvel (0,5 a 1,5 mL min⁻¹).

No teste A, 0,08 g de maltenos foram separados e dois picos (1 e 2) foram observados com V_R de 18 mL e 70 mL e absorbâncias de 3,4 e 0,6, respectivamente. Estes coincidem com a mudança da fase móvel de heptano para heptano-tolueno (50:50, v/v) e, em seguida, para tolueno-diclorometano (50:50, v/v).

No teste B, 0,1 g de maltenos foram separados e um pico adicional (3) foi observado por causa da etapa intermediária em qual heptano-tolueno (80:20, v/v) foi utilizada. Os volumes de retenção foram 20 mL, 83 mL e 130 mL e suas

absorbâncias 1,7, 0,6 e 0,9, respectivamente. Verifica-se que no cromatograma do teste B aparecem dois picos (1 e 2) com V_R semelhantes aos do teste A, e um terceiro pico (3) com maior volume de retenção. As absorbâncias observadas neste teste foram menores do que as do teste A o que, juntamente com as observações feitas em relação aos V_R , mostra que há melhor separação de compostos de diferentes classes químicas. Os compostos de menor polaridade (essencialmente aromáticos) corresponderiam ao primeiro pico, os compostos heteronucleares simples eluiriam no segundo pico e os heteronucleares de maior polaridade, no último pico. Devido a essas observações, optou-se por usar, na continuação deste trabalho, o gradiente do teste B para separação das subfrações a partir da fração PAP. As subfrações porfirínicas dos eluídos correspondentes aos picos 1, 2 e 3 foram denominadas de F1, F2 e F3, respectivamente.

Observou-se que em todos os experimentos havia uma co-eluição significativa da fração de resina com a última fração. Isso resultou, no teste B, num aumento da absorbância máxima do pico 3. Para minimizar esta interferência, a fração de resina foi separada antes da eluição das subfrações porfirínicas, usando uma coluna gravimétrica de silicagel (ver detalhes no capítulo 2.1.2.1).

3.1.2 Separação automatizada

Uma vez que a metodologia para separação das frações com mudança de quatro eluentes consome considerável tempo e requer atenção permanente, foi realizada a automatização do processo com o uso de uma bomba HPLC, mod. LC200 (PerkinElmer, EUA), adaptado para as finalidades com uma válvula quaternária.

Uma alíquota do óleo T1 foi previamente desasfaltenada e sua fração de maltenos foi fracionada para separação da resina (Separação I). O procedimento foi repetido mais uma vez (Separação II). A massa inicial empregada e as frações mássicas recuperadas estão resumidas na Tabela 3.1., sendo as mesmas semelhantes aos valores reportados anteriormente por Duyck (2001).

As subfrações porfirínicas foram obtidas a partir da fração de parafinas, aromáticos e polares das separações I e II (Tabela 3.2). As separações com a massa normalizada a 1g da fração de parafinas, aromáticos e resinas,

apresentaram uma boa repetitividade com uma recuperação média ($n=3$) de cerca de 70% das três subfrações.

Tabela 3.1: Resultados obtidos do óleo T1 para as separações I e II.

Massa empregada e frações recuperadas	Separação I	Separação II
Massa inicial do óleo T1 (g)	20	10
Asfaltenos (mg g^{-1})	39,3	35,0
Maltenos (mg g^{-1})	810,2	798,8
Resina (mg g^{-1})	263,4	314,1
Parafinas + aromáticos + polares (mg g^{-1})	444,8	406,7

Tabela 3.2: Resultados obtidos para as separações da PAP do malteno (óleo T1).

Resultados	Separação I	Separação II
Massa injetada no sistema (g)	0,5035	0,5713
Parafinas (mg g^{-1})	242,9	308,2
F1 (mg g^{-1})	467,5	323,8
F2 (mg g^{-1})	73,1	64,9
F3 (mg g^{-1})	21,0	83,3
Recuperação das subfrações (%)	80%	78%

O cromatograma de absorvância vs. volume de retenção (V_R) foi construído segundo o procedimento descrito anteriormente (capítulo 2, item 2.1.3). Decidiu-se aumentar os volumes de eluído recolhidos para 5 mL para reduzir o número de cortes (frações). Nota-se que o volume de retenção zero corresponde à mudança da fase móvel de heptano para heptano-tolueno (80:20, v:v). No entanto, 100 min já tinham se passado desde o início da separação das parafinas quando o heptano foi utilizado como fase móvel. O volume de retenção global pode ser obtido acrescentando 50 mL ao volume de retenção lido, no entanto, a correção não foi utilizada aqui para poder comparar melhor os resultados com os do teste B.

Foram observados três picos característicos de absorvância em 400 nm, correspondentes as subfrações F1, F2 e F3, cujos V_R coincidiram com os do teste B (Figura 3.2).

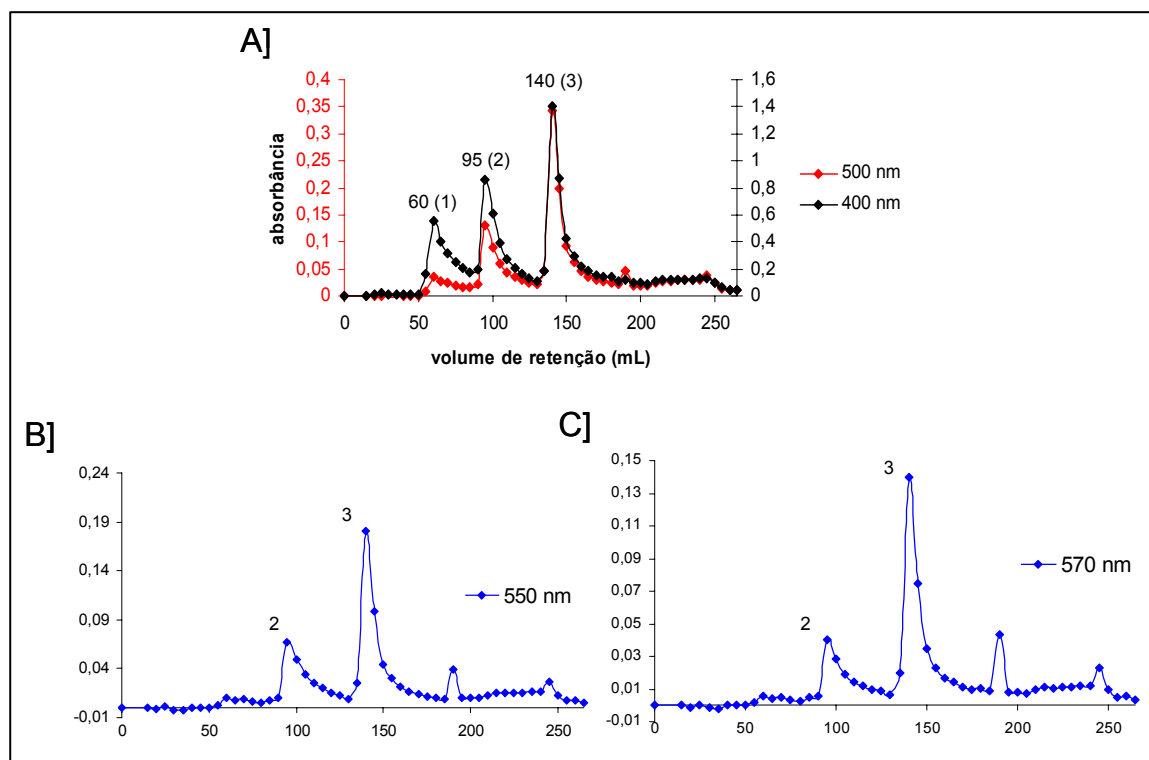


Figura 3.2: Separação da fração de parafinas, aromáticos e polares (Separação II) em 400 nm e 500 nm (A) e 400 nm e 570 nm (B).

A comparação de dados de absorvância do cromatograma com os dados de absorptividade molar obtidos para três padrões de porfirinas com Ni e V foram úteis para uma avaliação qualitativa, não podendo ser feita a uma análise quantitativa em cada pico, pois as porfirinas são co-eluídas com vários outros compostos presentes na fração de parafinas aromáticos e polares. Por este motivo, não é possível se fazer nenhuma outra avaliação sobre os picos em 400 nm, que apesar de terem altos valores de absorvância, não são específicos para as porfirinas (Silverstein e Webster, 2006). Foi possível observar, com base nos espectros de absorvância dos padrões de VOEP e NiOEP e do padrão de NietioP acima de 400 nm, que os comprimentos de onda de 500, 550 e 570 nm são os mais adequados para caracterização das porfirinas de Ni e V (Figura 3.3 a 3.5). As curvas de absorvância vs. concentração (mol L^{-1}) permitiram estimar a absorptividade molar desses compostos a partir dos coeficientes angulares (inclinações) das respectivas curvas (ver 2.1.3 e Anexo II). Observa-se

absortividade molar de cerca de 10 vezes maior dos padrões de Ni no comprimento de onda de 550 nm em relação ao da porfirina de V, enquanto que em 570 nm ocorre o inverso (Tabela 3.3). Há, portanto, certa seletividade do método em relação a esses dois elementos nos dois comprimentos de onda citados.

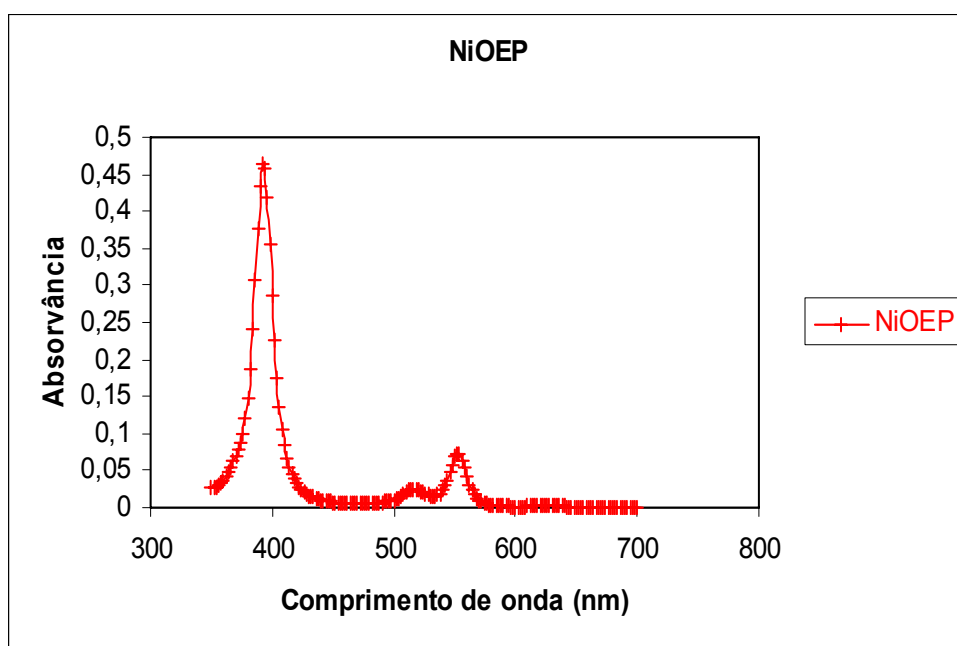


Figura 3.3: Espectro de UV-Vis de varredura entre 350 a 700 nm do padrão NiOEP com concentração de 1 mg L^{-1}

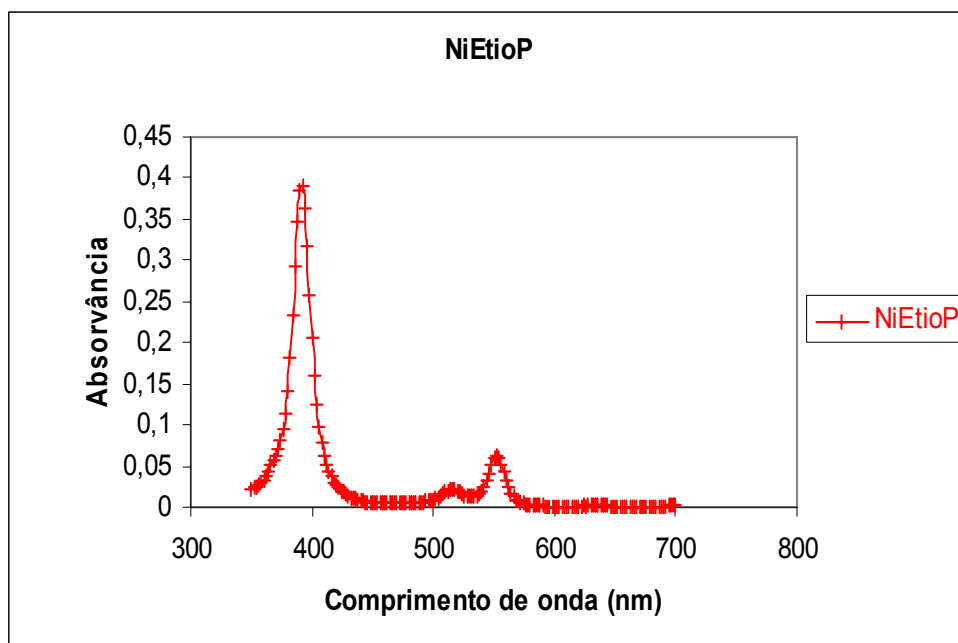


Figura 3.4: Espectro de UV-Vis de varredura entre 350 e 700 nm do padrão NiEtioP com concentração de 1 mg L^{-1}

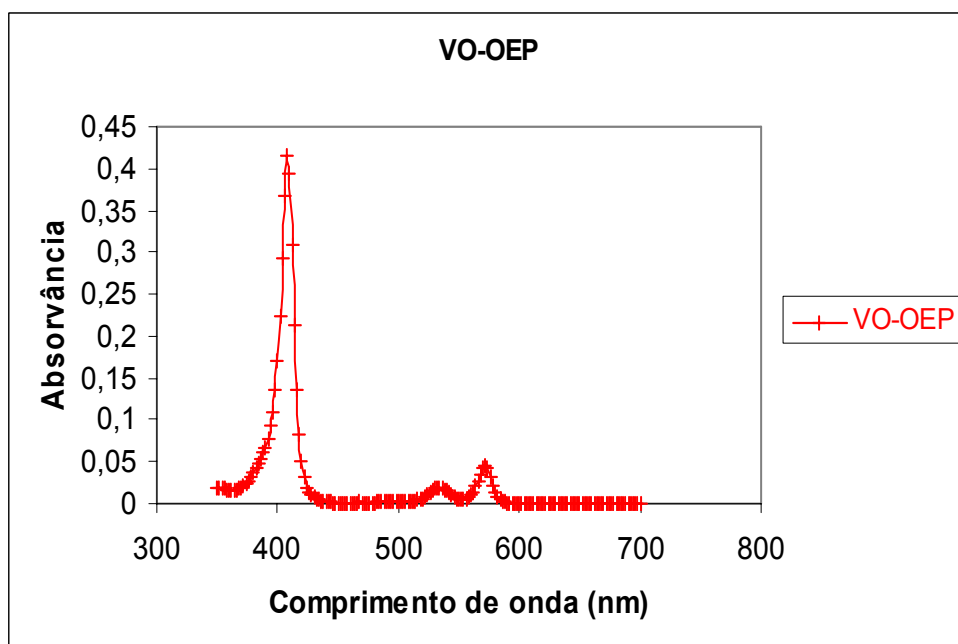


Figura 3.5: Espectro de UV-Vis de varredura entre 350 e 700 nm do padrão VO-OEP com concentração de 1 mg L^{-1}

Tabela 3.3: Absortividades (em $\text{L mol}^{-1} \text{ nm}^{-1}$) dos padrões em diferentes comprimentos de onda.

	ϵ (400 nm)	ϵ (500 nm)	ϵ (550 nm)	ϵ (570 nm)
NiOEP	1,65E+05	5,8E+03	4,1E+04	5,6E+03
VOEP	1,18E+05	2,2E+03	4,4E+03	3,0E+04
NiEtioP	1,20E+05	5,4E+03	3,5E+04	4,4E+03

No cromatograma de eluição da fração de parafinas, aromáticos e polares (Figura 3.2) aparecem somente dois picos significativos em 500, 550 e 570 nm, correspondentes aos picos 2 e 3 no cromatograma de 400 nm, sendo o último pico de maior absorbância. Observa-se perfis com picos característicos de Ni-porfirinas no intervalo de 85 mL a 120 mL (395 nm e 550 nm) e de VO-porfirinas no intervalo de 160 mL a 215 mL (405 nm e 570 nm), vide Figura 3.6, com os espectros de absorvância (A) x comprimento de onda para os intervalos citados.

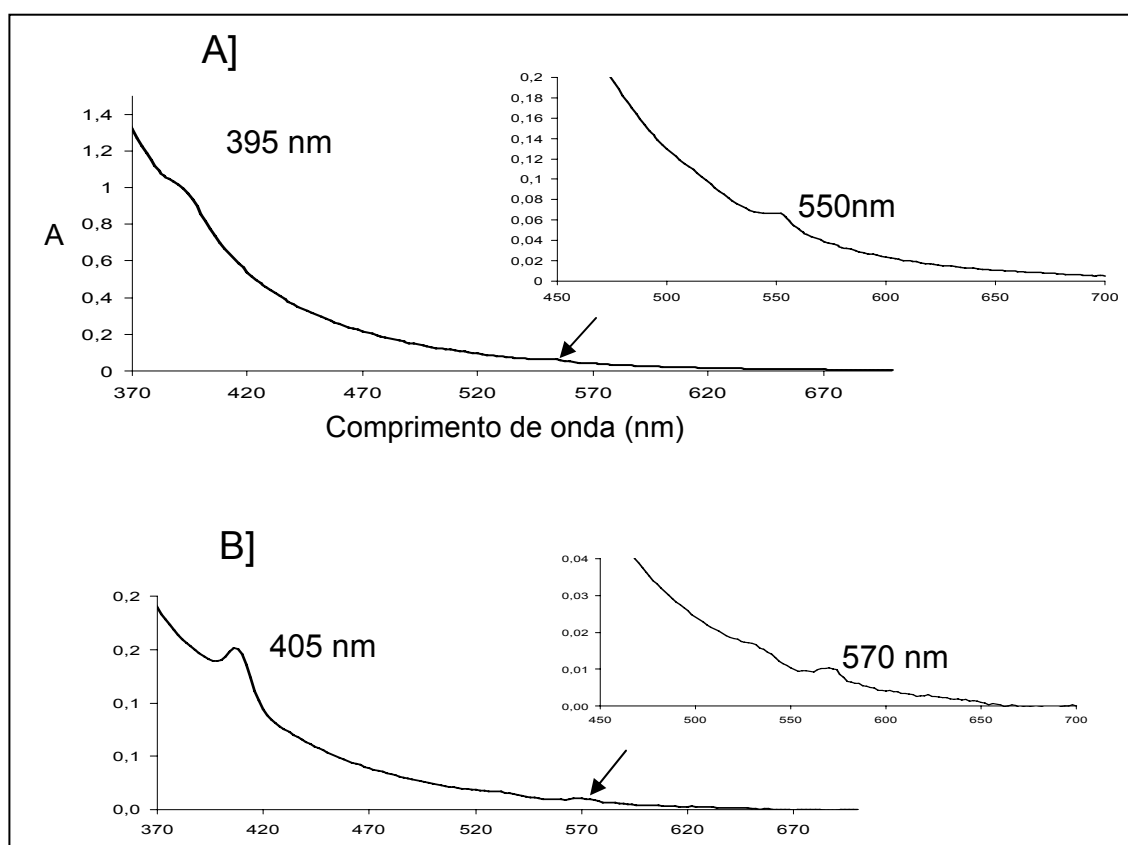


Figura 3.6: Espectros típicos de absorção de eluidos com varredura de 350 a 700 nm, nos intervalos 85-120 mL (A) e 160-215 mL (B).

Essas observações são coerentes com a polaridade dos compostos, sendo as VOEP mais polares por causa do oxigênio no topo da estrutura molecular, propício para interações polares (ver item 1.1). Nota-se que os picos característicos não são visíveis no intervalo de 135 mL a 155 mL correspondente ao máximo de absorbância da subfração F3. A co-eluição de outros compostos parece mascarar os espectros de porfirina. Observa-se que todos os compostos eluídos na subfração F3 absorvem em 500, 550 e 570 nm, tendo quase nenhum desses na subfração F1. A fração F2 permanece como intermediária. Esses compostos são possivelmente heteronucleares (N, S, O) e compõem habitualmente a fração de aromáticos e polares (Speight, 2001). A partir desta observação pode-se deduzir que a subfração F1 concentra poucos núcleos porfirínicos, sendo esses enriquecidos nas subfrações F2 e F3, com maiores concentrações nesta última. Para confirmar estas suposições, as subfrações F1 a F3 foram estocadas para posterior análise de Ni e V por ICPMS.

3.2 Análise por ICPMS após solubilização das amostras em tolueno

3.2.1 Otimização das condições analíticas

3.2.1.1 Avaliação da importância dos fatores experimentais

Para uma avaliação inicial da importância de alguns fatores experimentais na análise de soluções orgânicas por ICPMS, o etanol foi usado como solvente e o sistema de introdução de amostra empregado foi um nebulizador concêntrico tipo K (com taxa de aspiração de 3 mL min^{-1}) acoplado a uma câmara de nebulização IsomistTM (Glass Expansion, AU). A solução de 10 ng mL^{-1} de padrões inorgânicos (Ba, Pb, Mg, Ce, Rh) em etanol foi usada para o planejamento experimental $2^{(7-4)}$ com 7 fatores e 8 experimentos (cap.2, item 2.2.2). Os resultados obtidos para esses elementos e suas espécies ionizadas estão incluídos no Anexo III.

Os resultados foram avaliados a partir de três parâmetros: a intensidade de Rh e as razões das intensidades Ba^{2+}/Ba e CeO^+/Ce (Anexo II). Estes foram

empregados para análise da variância dos sete fatores. Os gráficos de Pareto foram usados para observar a contribuição de cada fator nos três parâmetros (Figura 3.7).

Nota-se que em todos os gráficos, as vazões de Ar e O₂ durante a nebulização foram os fatores predominantes. A vazão de Ar teve maior contribuição na variação dos resultados, exceto na variação da razão CeO⁺/Ce, onde, como era de se esperar, o aumento da vazão de O₂ foi o fator predominante. Os efeitos mais pronunciados foram observados nas razões Ba²⁺/Ba e CeO⁺/Ce, para as quais se verifica que o aumento das vazões diminui a formação de dupla carga e aumenta a formação de óxidos em consequência do resfriamento do plasma (ICP). Observa-se também que esse aumento tem efeito negativo na intensidade de Rh.

A classificação dos outros efeitos depende do resultado observado. O efeito da potência de RF segue em grau menor os de Ar e O₂, ou seja, uma diminuição da energia do plasma (menor potência) causa efeito semelhante como o resfriamento do plasma em função de maiores vazões dos gases. O aumento da temperatura da câmara ciclônica (maior quantidade de solvente transportado para o plasma) favorece a formação de íons de dupla carga e de óxidos, mas mostrou pouco efeito na sensibilidade. O aumento da taxa de aspiração aumenta a sensibilidade (maior quantidade do analito introduzido no plasma), mas também a formação de óxidos, enquanto que a adição de água no álcool só diminui o percentual de dupla carga. A variação da voltagem da lente iônica, na faixa de 8 V a 11 V estudada, não teve efeitos significativos.

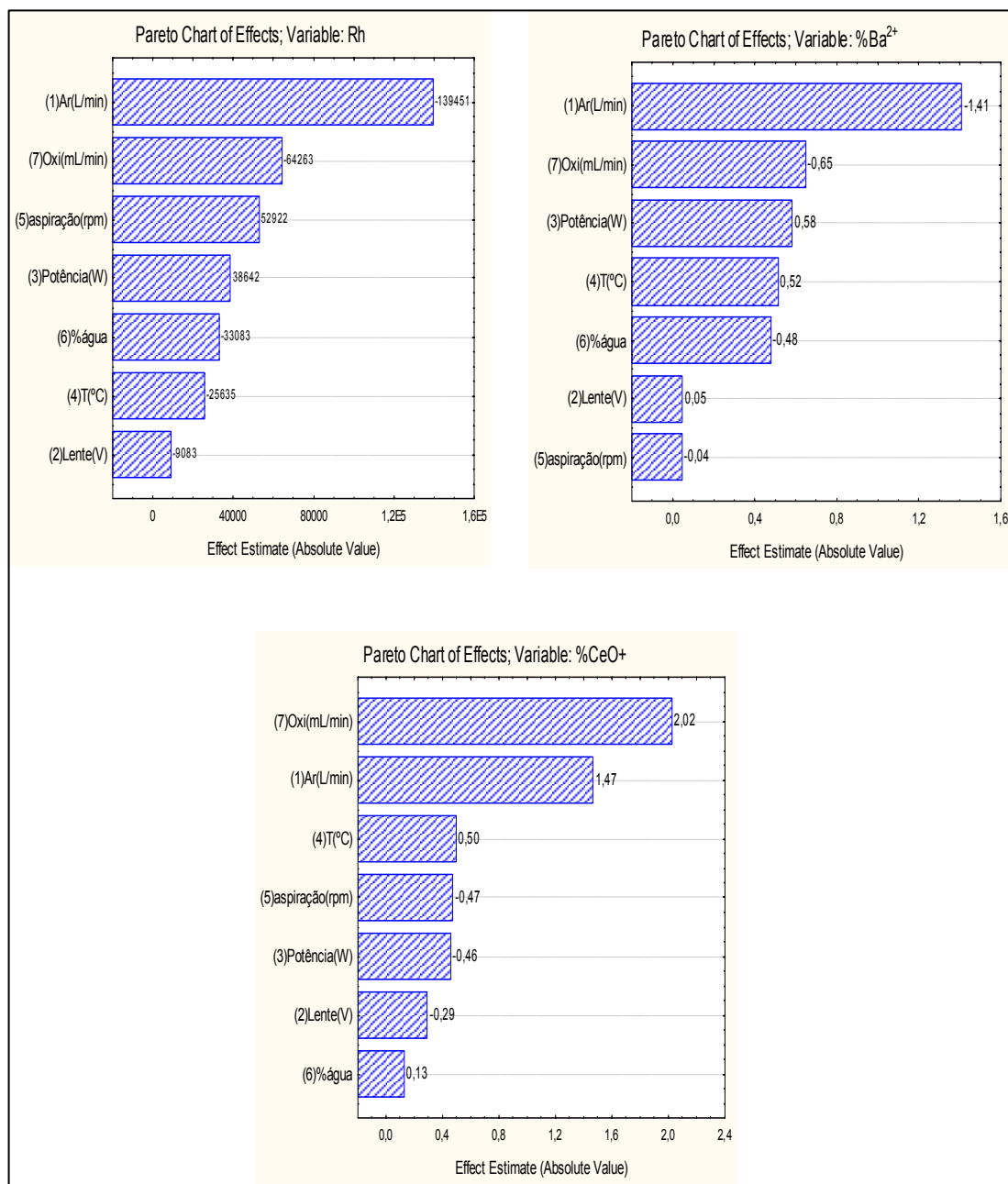


Figura 3.7: Gráficos de Pareto mostrando os efeitos de sete fatores na intensidade de Rh e nas razões das intensidades Ba^{2+}/Ba e CeO^{+}/Ce

3.2.1.2 Otimização do micronebulizador com álcoois

O micronebulizador PFA-100 foi empregado para determinação das condições ótimas de análise com álcoois. O metanol foi usado como meio orgânico para possibilitar a avaliação da formação de CeO^+ , uma vez que não se dispunha de um padrão de Ce solúvel em tolueno. A vazão de O_2 foi fixada no valor mínimo ($0,04 \text{ L min}^{-1}$) suficiente ainda para evitar a formação de carbono e variou-se apenas a vazão de Ar. Uma solução de 10 ng mL^{-1} (Ba, Pb, Mg, Ce, Rh) em metanol foi empregada para o estudo. A função $\log (\% \text{Ba}^{2+} / \% \text{CeO}^+)$, ou simplificado $\log (++)/\text{O}+$, foi utilizada para determinação da vazão ótima de argônio que resultasse em formação mínima de íons bivalentes (exemplificado pelo Ba^{2+}) e óxidos, exemplificado pelo CeO^+ (vide item 2.2.2). Os resultados estão mostrados na Figura 3.8 e no Anexo III.

Nota-se que existe uma relação linear entre os dois parâmetros. A vazão ótima de argônio (determinada pela intersecção da reta com o eixo x) representa a situação em que íons bivalentes e óxidos são formados em proporções iguais ($++ = \text{O}^+$). Esta vazão tem variado pouco em dias diferentes de análises ($0,48 \pm 0,01 \text{ L min}^{-1}$), mas foi sempre avaliada antes da análise de amostras dissolvidas em tolueno.

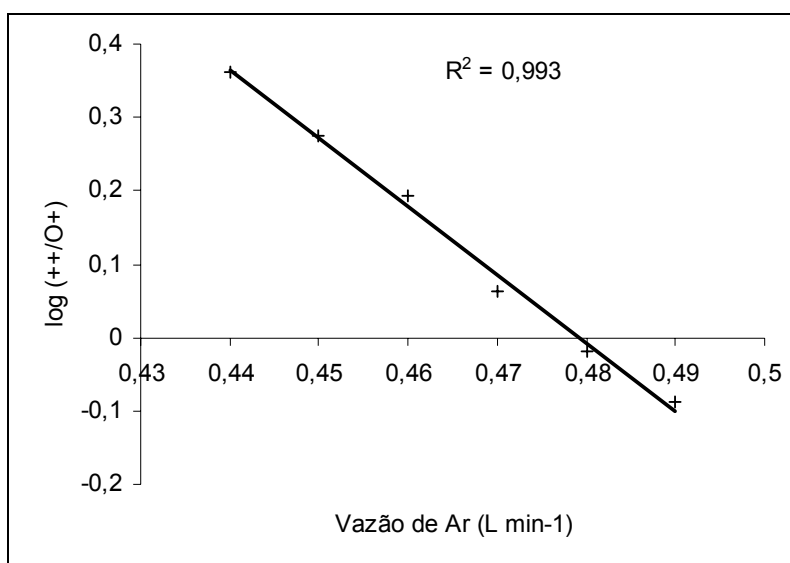


Figura 3.8: Variação de $\log (++ / \text{O}^+)$ em função da vazão de Ar (L min^{-1})

3.2.1.3 Condições de uso do micronebulizador com tolueno

A otimização das condições analíticas para aspiração de tolueno foi feita com planejamento 2^2 com ponto central, utilizando-se uma solução de 10 ng mL^{-1} de padrões orgânicos multielementares diluídos em tolueno. Apenas os fatores de maior importância foram empregados, sendo esses, as vazões de Ar e O_2 . As experiências foram realizadas em duplicata. A tabela de resultados para as intensidades de In, Ni, V e Pb e os percentuais de Ba^{2+} e de BaO^+ encontram-se no Anexo III.

A condição ótima foi deduzida a partir desses parâmetros usando os gráficos de superfície de resposta (Figura 3.9 a 3.11). A melhor região de trabalho foi definida para O_2 entre $0,098 \text{ L min}^{-1}$ e $0,102 \text{ L min}^{-1}$ e para Ar entre $0,44 \text{ L min}^{-1}$ e $0,47 \text{ L min}^{-1}$. As intensidades de In e Pb variaram significativamente neste intervalo, enquanto que o $\% \text{Ba}^{2+}$ ficou estável em 1,6%. Os limites superiores correspondem à -25% de diminuição da intensidade de In. Logo, vê-se que nesta região a vazão de O_2 admite menor variação do que a de Ar e pôde ser fixado em $0,100 \text{ L min}^{-1}$.

A $\% \text{BaO}^+$ variou pouco no quadro do planejamento (0,12 a 0,14%) e foi considerado pouco representativo da formação de óxidos no plasma. Neste contexto, comparou-se a vazão ótima de Ar obtida em metanol ($0,48 \text{ L min}^{-1}$). Esta foi próxima ao limite superior da região definida. Nota-se que os dois estudos foram feitos em dias diferentes. Considerando que a formação de óxidos aumenta com o aumento da vazão de Ar para um valor fixo de O_2 (ver item, 3.2.1.2), optou-se por uma vazão mais baixa de $0,46 \text{ L min}^{-1}$. Também foi observado a ocorrência de um efeito misto entre os parâmetros, ou seja, a vazão de Ar influencia na vazão de O_2 e vice-versa. A curvatura observada nas linhas dos gráficos de superfície de resposta, principalmente nas de Ni e V, indicam o efeito.

O micronebulizador PFA-100 apresentou como condição mais vantajosa para análise a utilização de uma menor vazão de Ar e de forma geral, observou-se que o desempenho deste foi satisfatório, com a não ocorrência de problemas tanto no aspecto físico, como o entupimento do mesmo com os solventes empregados, como no aspecto da obtenção das intensidades dos analitos, não ocorrendo ruídos de fundo altos ou supressão de sinal. A utilização do ponto ótimo de análise em metanol é também uma boa aproximação para o tolueno. Esse estudo, com análise de metanol e tolueno em conjunto e posterior tratamento estatístico dos resultados, se mostrou promissor, obtendo-se uma

grande quantidade de dados importantes com a realização de poucos experimentos. As condições ótimas para a nebulização de etanol não foram determinadas, mas acredita-se que pela maior semelhança das suas propriedades físico-químicas com o tolueno, a faixa estaria situada na região ótima de trabalho (Tabela 2.2). Não foi possível nebulizar, no modo autoaspirante, soluções aquosas com o PFA-100. Isso se deve à maior tensão superficial e viscosidade da água e a sua menor pressão de vapor, o que gerava um aerossol pouco denso, causando baixas sensibilidades e maiores instabilidades dos sinais.

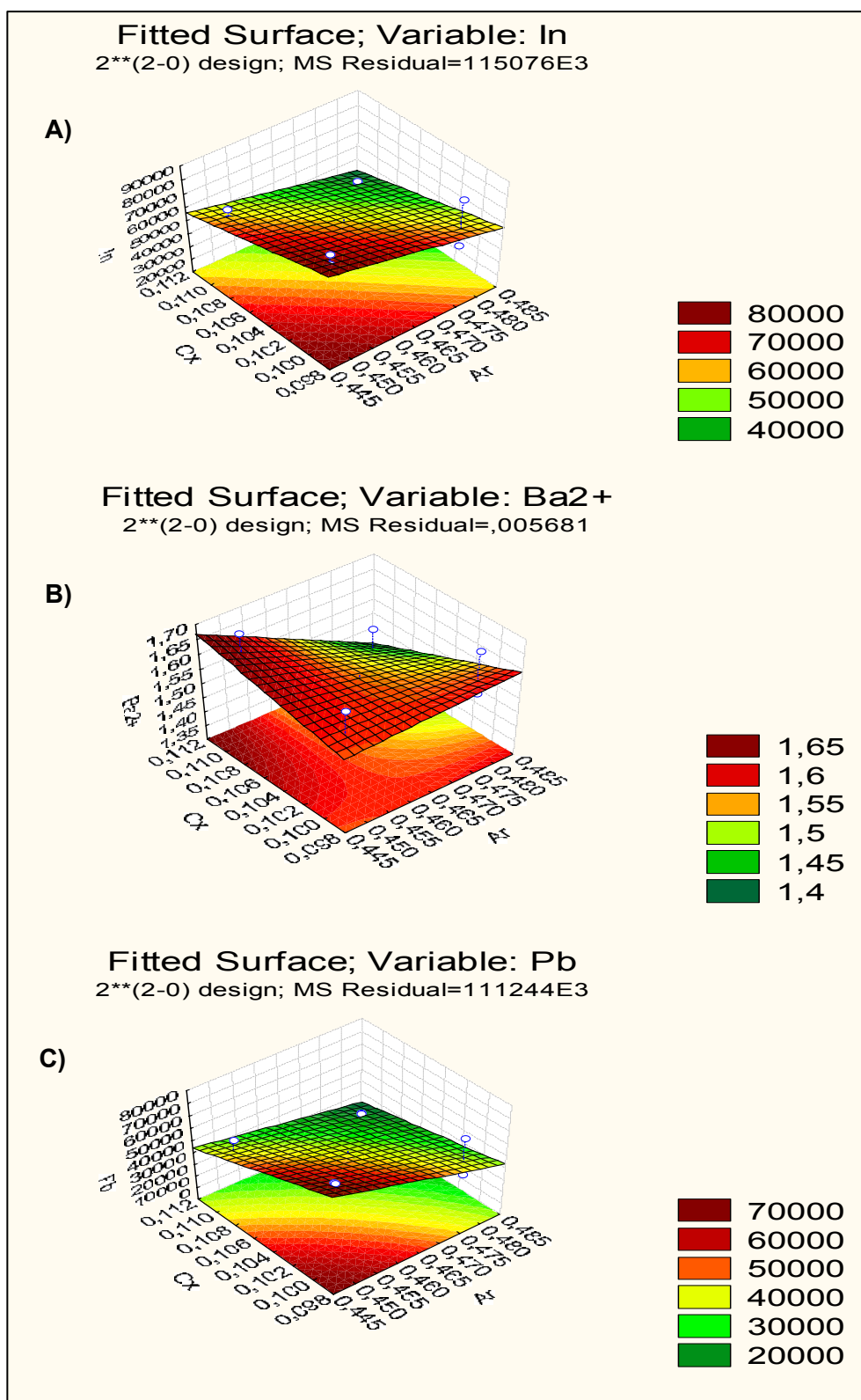


Figura 3.9: Gráficos de superfície de resposta para o In (A), Ba²⁺ (B) e Pb (C).

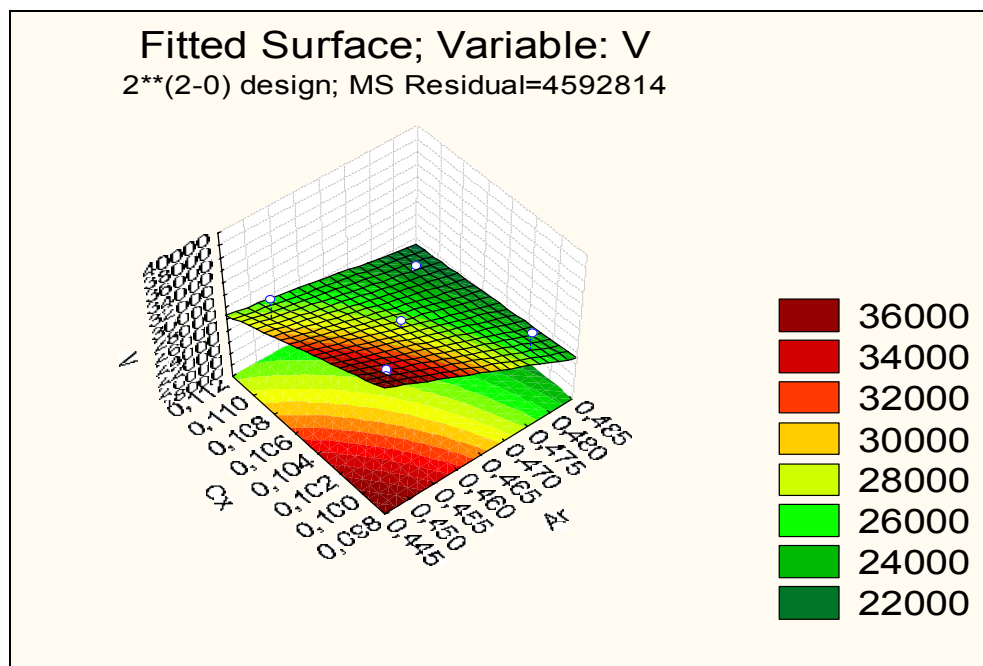


Figura 3.10: Gráficos de superfície de resposta para o V.

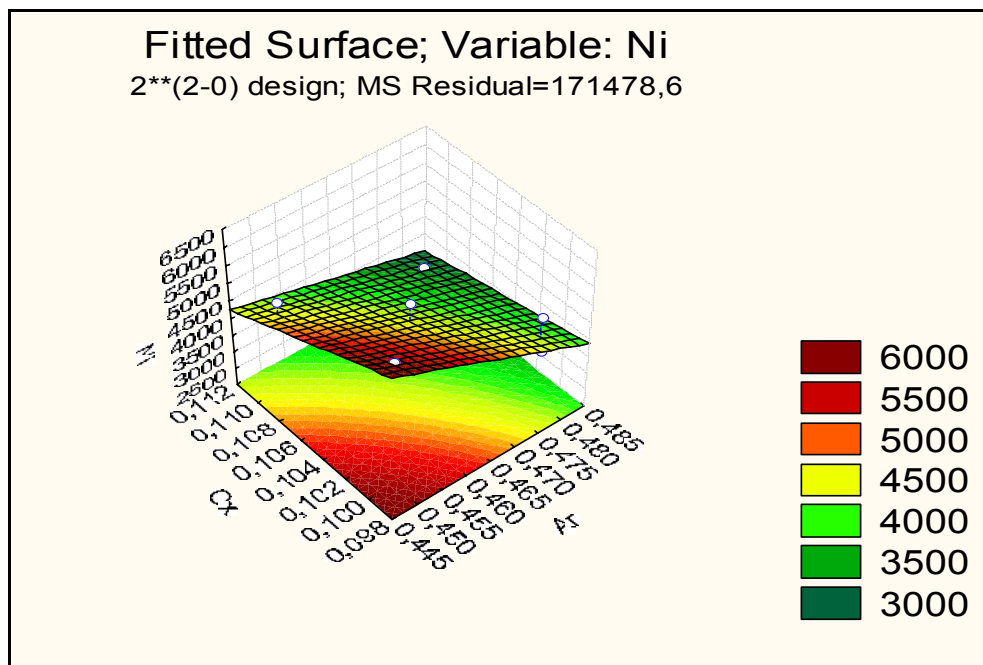


Figura 3.11: Gráficos de superfície de resposta para o Ni.

3.2.2 Curvas de calibração e parâmetros de mérito analítico.

A Figura 3.12 mostra curvas de calibração típicas para Ni e V em tolueno obtidas por ICPMS e a Tabela 3.4 apresenta alguns parâmetros de desempenho analítico.

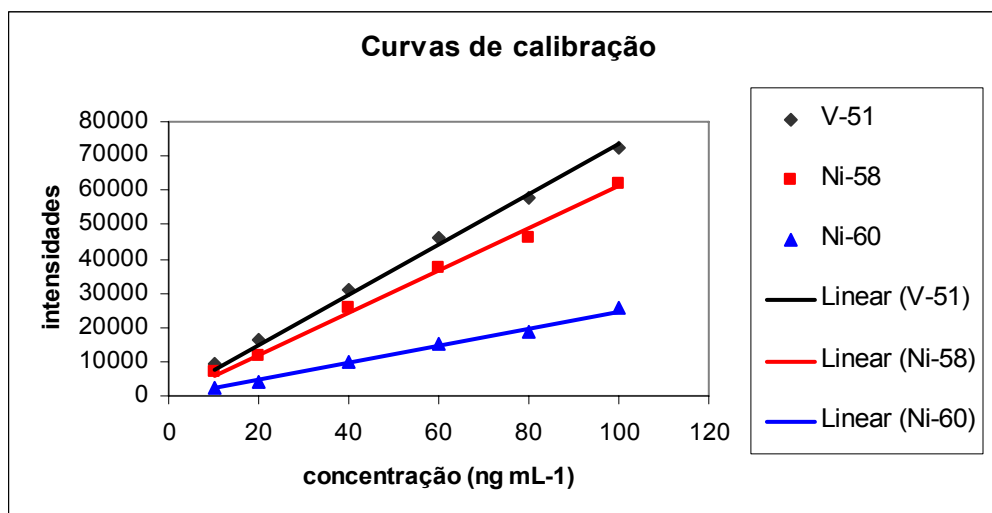


Figura 3.12: Curvas de calibração para o V-51, Ni-58 e Ni-60 em solução de tolueno

Tabela 3.4: Parâmetros de mérito analítico para o V-51, Ni-58 e Ni-60.

Parâmetro	V-51	Ni-58	Ni-60
R^2	0,9964	0,9963	0,9956
Sensibilidade (cps / ng mL ⁻¹)	738,68	611,45	246,54
LQ (ng L ⁻¹)	96	1386	430
LD (ng L ⁻¹)	29	465	129

As curvas de calibração obtidas apresentam uma razoável linearidade para os três analitos observados, com coeficientes de determinação (R^2) acima de 0,99, considerando que não houve padronização interna dos sinais. As sensibilidades analíticas são menores que normalmente encontradas para soluções aquosas, fato já observado em trabalho anterior com tolueno (Duyck, 2001). A diferença de sensibilidade observada na medição de Ni-58 (68,08%) e Ni-60 (26,23%), respectivamente, é consequência óbvia das diferenças na abundância natural desses isótopos (valores em parêntesis). Os valores obtidos

para os limites de detecção (LOD) e de quantificação (LQ), calculados de maneira convencional a partir do desvio padrão do branco ($3\sigma_B$ ou $10\sigma_B$) e do coeficiente linear (sensibilidade, S) das respectivas curvas analíticas, foram considerados satisfatórios para as finalidades deste estudo.

A utilização de ^{115}In como padrão interno se mostrou pouco satisfatório por causa de uma contaminação do padrão SCP-21 com este elemento. Por isso, optou-se por trabalhar sem padronização interna, tomando o cuidado de monitorar com mais rigor a estabilidade dos sinais através de medidas intercaladas, entre as amostras, de padrões de verificação de calibração.

O monitoramento do Ni-58 em conjunto com o Ni-60 teve como objetivo se observar a ocorrência de interferências espectrais não adequadamente corrigidas (p.ex. $^{40}\text{Ar}^{18}\text{O}^+$, $^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}$), que podem ocorrer com o Ni-58 e, em menor extensão, com o Ni-60. Devido a sua menor abundância natural, o isótopo 62 (3,63%) não foi utilizado na quantificação de Ni. Não se observou diferenças significativas nos resultados calculados a partir dos diferentes isótopos de Ni (m/z : 58, 60), indicando a baixa ocorrência de interferências. Esta conclusão, de forma indireta, confirma o bom ajuste dos parâmetros operacionais do instrumento, pois a vazão mínima utilizada de O_2 impediu a formação excessiva de óxidos.

A exatidão e repetitividade nas análises foram verificadas com os únicos dois materiais de referência padrão (SRM) com matriz semelhante às amostras disponíveis atualmente no mercado: NIST 1085b e NIST 1084a. Os resultados obtidos para Ni e V em NIST 1085b encontram-se na Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Concentrações médias, desvios padrão (DP para $n = 6$, DPR entre parênteses) e recuperações médias para o padrão NIST 1085b com concentração de 6,0 e 60 ng mL^{-1}

<i>60 ng mL⁻¹</i>			
Analito	Concentração (ng mL^{-1})	DP (ng mL^{-1})	Recuperação (%)
V-51	69,7	0,7 (1,0%)	116
Ni-58	55,0	1,9 (3,4%)	92
Ni-60	54,5	2,5 (4,6%)	91
<i>6,0 ng mL⁻¹</i>			
V-51	5,57	0,41(7,4%)	93
Ni-58	7,66	0,44 (5,7%)	127
Ni-60	5,40	0,42 (7,8%)	90

Os valores de concentração obtidos para Ni e V foram concordantes com as concentrações originais das soluções, como mostram as recuperações entre 90% e 116%. A única exceção foi o valor de 127% para Ni determinado para a solução de 6 ng mL⁻¹ com a utilização de Ni-58. Também as repetitividades foram adequadas, situando-se entre 1% e 4,6% para o padrão de 60 ng mL⁻¹ e entre 5,7 e 7,8% para o padrão de menor concentração (6,0 ng mL⁻¹).

Também para o SRM NIST 1084a com concentração de 50 ng mL⁻¹ (Ni, V) foram obtidos bons resultados para Ni, com recuperação média de 105% e desvio padrão relativo (DPR) de 4,2%. Para V, a recuperação foi de apenas 81% e o DPR foi de 7,7%. Por falta deste material de referência, infelizmente não foi possível repetir o ensaio.

Os resultados em relação à exatidão e a repetitividade só não foram melhores devido a dois fatores principais: (1) a não diluição do padrão em seu óleo base específico por falta do mesmo em nosso laboratório (não houve tempo hábil para a sua importação), e (2) a falta de padronização interna já mencionada anteriormente.

Os dois fatores poderiam ter causado interferências não espectrais (instabilidade e supressão de sinais) que teriam afetado ambos os parâmetros de desempenho: exatidão e repetitividade. Em especial, a viscosidade de uma solução orgânica aspirada para o sistema de nebulização influencia diretamente na intensidade dos sinais obtidos para os analitos de uma solução, pois pode alterar o transporte da solução para o nebulizador e a formação/distribuição de gotículas do aerossol introduzido no plasma. Ambos os efeitos são, em geral, mais críticos na utilização de micronebulizadores (Montaser, 1998).

3.3 Resultados de V e Ni em subfrações de maltenos do óleo T1

As subfrações obtidas por separação dos maltenos do óleo T1 (item 3.1.1) foram analisadas por ICPMS e as concentrações de V e Ni estão mostradas nas Tabelas 3.6 e 3.7.

Tabela 3.6: Valores médios de concentração (mg kg^{-1}) e DP ($n=3$) para V e Ni nas subfrações do malteno (óleo T1) utilizado no teste B.

	F1	F2	F3
V	$0,13 \pm 0,04$	$5,6 \pm 0,4$	137 ± 4
Ni	23 ± 3	$36,8 \pm 0,8$	24 ± 2

Os resultados obtidos apresentaram repetitividades aceitáveis, considerando-se as limitações da técnica analítica já anteriormente mencionadas. Observa-se que as concentrações de Ni estão distribuídas de forma uniforme nas subfrações e apresentam valores entre 20 e 40 mg kg^{-1} . As concentrações de V foram muito baixas nas subfrações F1 e F2 em comparação com o valor obtido para F3, que foi cerca de 25 vezes maior. A Figura 3.13 permite uma melhor visualização da partição de Ni e V nas três subfrações.

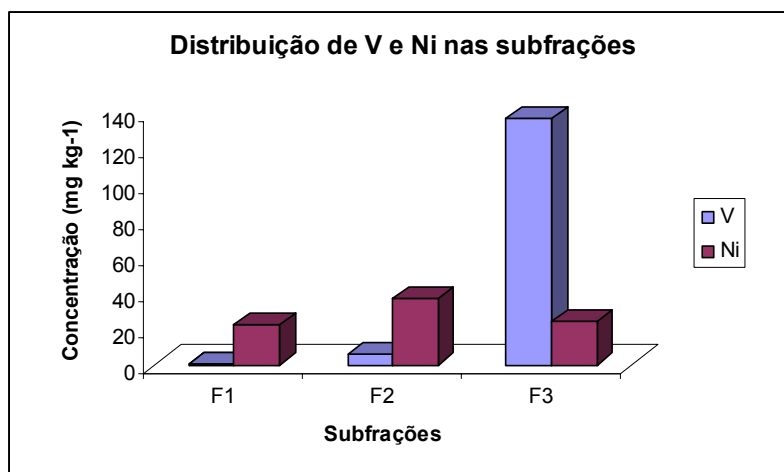


Figura 3.13 : Distribuição de Ni e V nas subfrações resultantes da separação dos maltenos do óleo T1 utilizados no teste B.

Sendo as porfirinas de V mais polares do que as de Ni, é de se esperar que sua eluição ocorra no final da separação, quando o eluente mais polar é empregado (diclorometano-tolueno). No entanto, observou-se a contaminação

da última subfração F3 com a fração de resina. Uma co-eluição de outros tipos de porfirinas de V (porfirinas ácidas) contidas na resina limita a interpretação. Considerando que, para o presente trabalho, esses compostos são de menor interesse, optou-se pela separação prévia da resina para se obter uma fração F3 livre desta interferência (vide também item 2.1.2.1).

Os resultados para V e Ni, expressos como fração mássica de PAP e obtidos após prévia separação da resina (vide cap 2, item 2.1.2.3) encontram-se na Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Concentrações médias ($\text{mg kg}^{-1} \pm \text{DP}$; $n = 3$) de V e Ni nas subfrações F1, F2 e F3 e na fração de PAP do óleo T1.

	F1	F2	F3	PAP
V	$0,22 \pm 0,07$	$1,25 \pm 0,05$	$30,15 \pm 0,05$	$2,9 \pm 0,2$
Ni	$7,1 \pm 0,8$	$16,8 \pm 1,6$	12 ± 2	$5,06 \pm 0,09$

Os resultados obtidos foram concordantes com aqueles da separação dos maltenos do teste B. A diferença encontrada nos valores de V na última subfração (F3), 30 mg kg^{-1} neste caso e 137 mg kg^{-1} no teste B, confirma a contaminação da resina neste último caso. Os balanços de massa elementares, calculados de acordo com a equação descrita no capítulo 2 item 2.2.4 e representada abaixo, foram satisfatórios, sendo 119 % (V) e 111 % (Ni). respectivamente.

$$\text{B.M.} = [m_{F1} C_{F1} + \dots + m_{Fn} C_{Fn}] \times 100 / C_{SF}$$

onde m_{F1} , ..., m_{Fn} são as massas das n subfrações obtidas a partir de 1 g da fração de parafinas, aromáticos e polares; C_{F1} , ..., C_{Fn} são as concentrações (em mg kg^{-1}) de V ou Ni nas n subfrações e C_{SF} é a concentração de V ou Ni na fração PAP, determinadas por ICPMS após solubilização em tolueno.

Em relação aos valores obtidos, pode-se estabelecer uma comparação entre as concentrações da fração PAP com a fração de “aromáticos + polares” reportadas (Duyck, 2001) para o mesmo óleo T1 (cap. 2, item 2.1, Tabela 2.1). As concentrações de V apresentam uma diferença de -25 % em relação ao valor reportado por Duyck (2001). Essa diferença é devida à presença de parafinas, que não contém os metais em concentrações significativas. O incremento de

massa das parafinas é relevante, tendo em vista que a porcentagem de massa de parafina na massa total da fração PAP chega a 44%, logo diminui a concentração dos metais por diluição dos compostos de interesse na fração. Portanto, as diferenças são explicáveis e de acordo com as diferentes metodologias de separação utilizadas.

No gráfico abaixo (Figura 3.14) está representada a distribuição por subfração das concentrações de V e Ni obtidas.

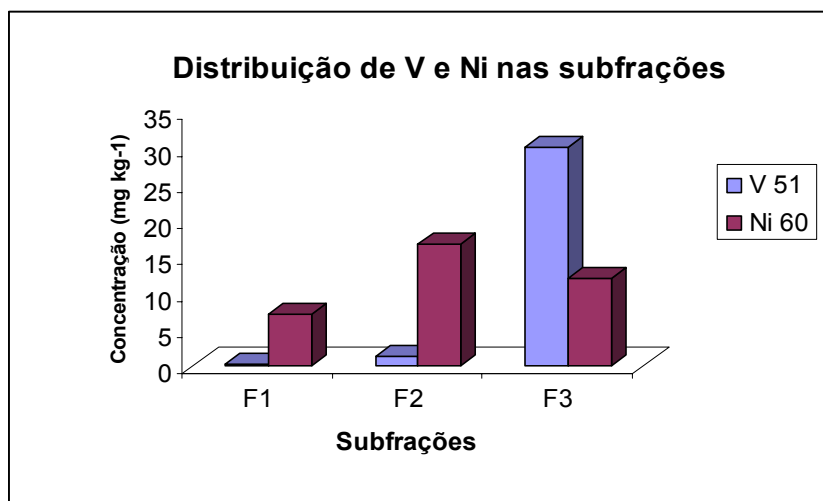


Figura 3.14: Distribuição de Ni e V nas subfrações F1, F2 e F3 da separação da fração de PAP do óleo T1.

As distribuições de Ni e V determinadas por ICPMS foram comparadas aos resultados da espectrofotometria (visível) para as mesmas subfrações resultantes da metodologia de separação II (com prévia remoção da resina). Foi observado que a subfração F1 apresenta as menores concentrações de Ni e V (Fig. 3.14), coincidente com a pequena absorção nos comprimentos de onda de 500 nm, 550 nm e 570 nm (Fig. 3.2). Ni se encontra em maior concentração na subfração F2, enquanto que V está novamente em concentração muito baixa. Esse resultado corrobora o da espectrofotometria (Fig. 3.2), onde os espectros dos volumes eluídos no intervalo da subfração F2 indicam a presença de porfirinas de Ni. Na subfração F3 se observa a presença de Ni em proporções intermediárias entre F1 e F2, e o mais interessante, a total predominância de V quando comparado às duas outras frações. A concentração elevada de V nessa subfração (F3), confirma um fato já constatado na análise do cromatograma (Figura 3.2): as porfirinas de V se concentram na subfração mais polar da fração

PAP. Estes resultados sugerem que as vanadil-porfirinas estão associadas às frações mais polares e pesadas do óleo estudado. Também foi observada a presença de Ni na fração F3, o que não foi observado nos espectros de absorção, possivelmente pela interferência de outros compostos contendo N, S, O. A presença de Ni pode ser devido a derivados mais polares de DPEP e Etio (p.ex. tetrahydrobenzo- ou benzo (rhodo)), como mencionados por Caumette *et al.* (2009).

Em resumo, a determinação de V e Ni por ICPMS nas subfrações F1 a F3 confirmou os resultados de análise por espectrofotometria e trouxe informações sobre a distribuição de V e Ni entre parafinas, aromáticos e polares. A subfração F3, contendo os dois elementos em concentrações elevadas, aparece como sendo a primeira escolha para a continuação deste trabalho visando uma melhor separação e caracterização dos compostos através da cromatografia de alto desempenho (HPLC, CLAE) e técnicas associadas.