

4 Conclusões

A metodologia de cromatografia líquida com gradiente de solvente automatizado, desenvolvida para a separação de subfrações porfirínicas neutras de óleo bruto que concentram Ni e V, mostrou bons resultados em termos de recuperação das subfrações e repetitividade do processo. A separação prévia das frações de asfaltenos e resina contendo os compostos de maior peso molecular foi indispensável para a melhoria da separação das subfrações. Foi possível separar a fração de parafinas, aromáticos e polares (PAP), assim purificada, em três subfrações, concentrando em até três vezes o Ni e 10 vezes o V (em relação à PAP), com perda mínima dos elementos durante o processo de separação, evidenciada pelos satisfatórios balanços de massa. A presença de núcleos porfirínicos caracterizados por espectrometria UV-vis mostrou que a separação é adequada para concentração de tais compostos.

Em futuros trabalhos, pode-se monitorar a separação com detecção em linha por UV-vis, ajustado para um ou mais comprimentos de onda de interesse se possível, e com estes dados, efetuar um recolhimento automático e mais acertado das subfrações porfirínicas.

O planejamento experimental empregado para a otimização dos parâmetros de operação do ICPMS contribuiu para o bom desempenho do instrumento em análises com solventes orgânicos, tais como metanol, etanol e tolueno. O uso do micronebulizador concêntrico em teflon, com taxa de aspiração escolhida de apenas $93 \mu\text{L min}^{-1}$, permitiu menor desgaste de partes do instrumento, mas ainda proporcionando sensibilidades adequadas para os analitos de interesse. Os gráficos de Pareto confirmaram que as vazões de Ar e de O_2 são os fatores de maior relevância na operação do micronebulizador e do desempenho do ICPMS. Uma escolha otimizada dessas vazões auxilia na supressão de interferências, tais como óxidos, íons bivalentes e íons poliatômicos contendo carbono, contribuindo para o desempenho analítico do processo de medição. A utilização de metanol foi uma tentativa válida para prever o comportamento de soluções de tolueno durante a nebulização e ionização no plasma. Observou-se que a vazão de Ar encontrada para o metanol

esteve próxima à região ótima de sensibilidade para o tolueno, obtida por um planejamento experimental com nível de confiança de 95%.

As figuras de mérito para determinação de Ni e V por ICPMS utilizando soluções de tolueno foram consideradas satisfatórias no contexto deste estudo. Foram obtidas curvas analíticas com razoável linearidade, mesmo sem o uso de um padrão interno, e limites de detecção inferiores a $\mu\text{g L}^{-1}$. As exatidões e repetitividades, obtidas pelas análises dos padrões NIST 1084a e 1085b, também foram satisfatórias, mostrando que a metodologia analítica foi adequada às finalidades propostas.

A partição de Ni nas três subfrações do PAP e de V essencialmente na subfração mais polar (F3) coincidiu com a detecção no espectro UV-vis de núcleos de Ni-porfirinas nos eluídos com fase móvel de polaridade intermediária, e de VO-porfirinas nos eluídos com fase móvel de maior polaridade.

Em resumo, o conjunto de resultados mostra que a metodologia desenvolvida é adequada para pré-concentração de porfirinas neutras de Ni e V dentre as subfrações oriundas da fração de parafinas, aromáticos e polares de um óleo bruto. As subfrações obtidas poderão ser empregadas para determinação de Ni e V associados a porfirinas por HPLC-ICPMS. Essa metodologia já está sendo desenvolvida no laboratório com padrões de Ni- e VO-porfirinas, com bons resultados em relação a obtenção de picos bem resolvidos para os padrões. O uso da técnica hifenada de HPLC-UV-ICPMS permitirá a separação de porfirinas a partir das subfrações, sua caracterização espectrofotométrica e, finalmente, a detecção de Ni e V associados a esses compostos.

Concluiu-se que esta dissertação foi bem sucedida quanto aos aspectos específicos de cada etapa desenvolvida, que permitiu a obtenção de dois resultados de grande interesse para a linha de pesquisa em geoquímica que o laboratório trabalha: o isolamento de um grupo de compostos orgânicos que contém petroporfirinas de interesse e a quantificação do Ni e V presentes nas mesmas, resultado que também é de interesse para a pesquisa. Estes resultados, quando utilizados em conjunto com outros dados geoquímicos poderão ser úteis na definição da origem de um óleo e na definição da localização do poço do mesmo. O trabalho desta dissertação apresenta boas perspectivas para trabalhos futuros sobre o mesmo tema, utilizando este como base para uma futura metodologia de análise de rotina, ou em outros de contexto similar.