

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO REQUISITO PARCIAL PARA  
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRE EM QUÍMICA ANALÍTICA**

**FÁBIO GRANDIS LEPRI**

**Florianópolis, 2005**

Universidade Federal de Santa Catarina  
Centro de Ciências Físicas e Matemáticas  
Programa de Pós-Graduação em Química

ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA DE ALTA RESOLUÇÃO COM  
FONTE CONTÍNUA COMO FERRAMENTA ANALÍTICA PARA O  
DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA DETERMINAÇÃO DE NÍQUEL E  
VANÁDIO POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA EM FORNO DE  
GRAFITE EM AMOSTRAS DE ÓLEO CRU

**Fábio Grandis Lepri**

Dissertação apresentada ao  
Programa de Pós-Graduação em Química da  
Universidade Federal de Santa Catarina como  
requisito parcial para obtenção do título de  
Mestre em Química na área de Química Analítica

Orientador: Prof. Dr. Bernhard Welz  
Co-orientadora: Profa. Dra. Vera L. A. F. Bascuñan

Florianópolis, SC  
Fevereiro de 2005

## **Dedicatória**

*Dedico esta Dissertação à minha família,  
Em especial à minha mãe, “Dona Sônia” ...*

*Dedico também à Deus, por ter  
Me concedido o milagre da vida*

## Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que, direta ou indiretamente, contribuíram para realização deste trabalho, em especial:

- Ao meu orientador prof. Dr. Bernhard Welz, pelas aulas ministradas, e por ter me orientado, sempre com muito bom humor e paciência, durante os dois anos de mestrado.
- À profa. Dra. Vera L. A. F. Bascunã, por sua co-orientação.
- Ao prof. Dr. Adilson J. Curtius, pelas aulas ministradas.
- À banca examinadora, por ter aceitado o convite para avaliar este trabalho.
- Ao colega de trabalho e amigo Daniel Lázaro Gallindo Borges, por suas sugestões e correções nesta dissertação.
- À profa. Dra. Maria Goreti Rodrigues Vale, por suas contribuições e correções realizadas neste trabalho.
- Aos colegas dos laboratórios 207, 209 e 211, em especial: Alessandra Furtado, Tatiane Maranhão, Tatiana Saint'Pierre, Anderson Schwingel Ribeiro, Mariana Antunes Vieira e Jairo Bez Fontana, pelo incentivo, críticas e convivência, entre outras coisas, durante estes dois anos de Mestrado.
- À colega da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) Isabel C. F. Damin, por todo o trabalho realizado em paralelo e por seus resultados oferecidos para comparações.
- À Universidade Federal de Santa Catarina e ao seu Programa de Pós-Graduação em Química.

- À secretaria do Programa de Pós-Graduação em Química, em especial à Grace, pelo seu apoio e “dicas” oferecidos no momento do meu ingresso no Programa de Pós-Graduação.
- Ao projeto de pesquisa CTPetro, processo 479333/01-7 e à CAPES, pelos suportes financeiros.

## Sumário

<b>Lista de Figuras</b> .....	i
<b>Lista de Tabelas</b> .....	iv
<b>Lista de Abreviaturas</b> .....	vi
<b>Resumo</b> .....	ix
<b>Abstract</b> .....	xi
<b>1. Introdução</b> .....	1
1.1. Níquel e vanádio .....	1
1.2. Níquel e vanádio em óleo cru .....	3
1.3. Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte de Linha (LS AAS) .....	5
1.4. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS) .....	10
1.5. Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em Forno de Grafite (GF AAS) .....	16
1.5.1. Modificadores químicos .....	20
1.6. Otimização multivariada dos parâmetros envolvidos .....	21
1.6.1. Planejamento fatorial simultâneo .....	22
1.6.2. Planejamento fatorial completo em dois níveis .....	23
1.6.3. Estratégias para otimização de procedimentos analíticos .....	24
1.6.4. Desenho Doehlert .....	24
<b>2. Proposta de Trabalho</b> .....	26
<b>3. Materiais e Métodos</b> .....	27
3.1. Instrumentação .....	27

3.1.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte de Linha (LS AAS) .....	27
3.1.2. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS) .....	28
3.2. Reagentes .....	30
3.3. Materiais de referência e amostras .....	31
3.4. Emulsificação de óleo-em-água .....	32
<b>4. Resultados e Discussão .....</b>	<b>33</b>
4.1. Otimização multivariada da composição da emulsão de óleo-em-água .....	33
4.2. Investigação utilizando LS GF AAS .....	35
4.3. Investigação utilizando HR-CS GF AAS .....	36
4.3.1. Determinação de níquel em óleo cru .....	36
4.3.2. Parâmetros de mérito .....	48
4.3.3. Determinação de vanádio em óleo cru .....	49
4.3.4. Parâmetros de mérito .....	55
4.4. Uso de modificador químico para estabilização da fração volátil de Ni e V no óleo cru .....	55
<b>5. Conclusões .....</b>	<b>63</b>
<b>6. Referências .....</b>	<b>65</b>

## Lista de Figuras

- Figura 1.** Representação esquemática do HR-CS AAS com monocromador DEMON ..... 12
- Figura 2.** Curvas de pirólise e atomização no forno de grafite..... 18
- Figura 3.** Desenho Doehlert para duas variáveis com um ponto central gerado pelo simplex..... 25
- Figura 4.** Diagrama de Pareto para os fatores (1) massa de amostra, (2) volume de xileno e (3) tempo de ultrassonificação empregados no preparo da emulsão de óleo-em-água, obtidos com um volume fixo de 100  $\mu$ L de Triton X-100 ..... 33
- Figura 5.** Superfície Doehlert gerada para os fatores massa de amostra e volume de xileno empregados no preparo da emulsão, obtida com um volume fixo de 100  $\mu$ L de Triton X-100 como surfactante. O sinal analítico foi normalizado para uma massa de 0,1 g de amostra em 10 mL de volume final ..... 34
- Figura 6.** Curvas de pirólise obtidas por LS GF AAS para o óleo cru OB3 e para o padrão inorgânico de níquel com temperatura de atomização de 2400 °C ..... 36
- Figura 7.** Sinais de absorvância para o níquel na amostra OB2 obtidos por HR-CS GF AAS nas vizinhanças da linha analítica de 232,003 nm utilizando temperaturas de pirólise e atomização de 600 °C de 2400 °C, respectivamente..... 38
- Figura 8.** Sinal transiente obtido para o níquel no óleo cru OB4 por HR-CS GF AAS utilizando o *pixel* central em 232,003 nm, com temperaturas de pirólise e atomização de 600 °C e 2400 °C, respectivamente..... 39

- Figura 9.** Sinal transiente obtido para o níquel no óleo cru OB3 por HR-CS GF AAS, utilizando o *pixel* central em 232,003 nm com temperaturas de pirólise e atomização de 400 °C e 2400 °C, respectivamente..... 40
- Figura 10.** Curva de pirólise para o níquel na amostra OB3 e para o padrão inorgânico de 260 µg L<sup>-1</sup> (2,6 ng inseridos no forno) obtidas por HR-CS GF AAS, com temperatura de atomização de 2400 °C e absorvância integrada medida no *pixel* central ±1..... 42
- Figura 11.** Curvas de calibração obtidas para o níquel por HR-CS GF AAS na linha analítica de 232,003 nm, utilizando somente o *pixel* central, com temperaturas de pirólise e atomização de 400 °C e 2400 °C, respectivamente..... 43
- Figura 12.** Curvas de calibração utilizando padrões aquosos de níquel obtidas por HR-CS GF AAS, com temperaturas de pirólise e atomização de 400 °C e 2400 °C, respectivamente..... 46
- Figura 13.** Absorvância em função do tempo para o vanádio no óleo cru OB2 obtida por HR-CS GF AAS utilizando o *pixel* central em 318,540 nm, com temperaturas de pirólise e atomização de 300 e 2650 °C, respectivamente..... 50
- Figura 14.** Absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o vanádio na amostra OB2, nas vizinhanças da linha analítica de 318,540 nm, com temperaturas de pirólise e atomização de 1200 °C e 2650 °C, respectivamente..... 51
- Figura 15.** Curva de pirólise para o vanádio na amostra OB2, obtida com temperatura de atomização de 2650 °C e absorvância integrada medida no *pixel* central ±1..... 52

- Figura 16.** Curvas de calibração para o vanádio preparadas sob a forma de emulsões, obtidas na linha analítica de 318,540 nm utilizando somente o *pixel* central, com temperaturas de pirólise e atomização de 400 °C e 2650 °C, respectivamente..... 53
- Figura 17.** Curvas de pirólise para o níquel obtida por LS GF AAS no óleo cru OB3 sem e com 5 e 20 µg de paládio como modificador, com temperatura de atomização de 2400 °C..... 56
- Figura 18.** Curvas de pirólise para níquel e vanádio na presença de 20 µg de paládio como modificador, obtidas por HR-CS GF AAS na amostra de óleo cru OB2 utilizando somente o *pixel* central, com temperaturas de atomização de 2400 °C e 2650 °C para níquel e vanádio, respectivamente..... 57
- Figura 19.** Espectros obtidos por HR-CS GF AAS para o níquel no óleo cru OB2, utilizando 20 µg de paládio como modificador e temperaturas de pirólise e atomização de 1200 °C e 2400 °C, respectivamente..... 58
- Figura 20.** Absorvância integrada em função do comprimento de onda para o vanádio na amostra OB2, obtida por HR-CS GF AAS na vizinhança da linha analítica de 318,538 nm, utilizando 20 µg de paládio como modificador com temperaturas de pirólise e atomização de 1450 °C e 2650 °C, respectivamente..... 60

## Lista de Tabelas

- Tabela 1.** Energias de excitação, comprimento de onda, pesos estatísticos dos estados fundamental e excitado e a relação entre o número de átomos no estado excitado e fundamental (para excitações eletrônicas), em diferentes temperaturas para os elementos Zn, Cu, Na e Cs, respectivamente..... 6
- Tabela 2.** Matriz de Doehlert para duas variáveis e um ponto central..... 25
- Tabela 3.** Programa de temperaturas utilizado para as determinações de níquel e vanádio nos materiais de referência e nas amostras de óleo cru, preparadas sob a forma de emulsão utilizando LS GF AAS..... 28
- Tabela 4.** Programa de temperaturas utilizado para as determinações de níquel e vanádio nos materiais de referência e nas amostras de óleo cru, preparadas sob a forma de emulsão utilizando HR-CS GF AAS..... 30
- Tabela 5a.** Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos por HR-CS GF AAS utilizando o *pixel* central (CP) e *pixel* central  $\pm 1$  (CP $\pm 1$ ) para a determinação de níquel em óleos crus e no material de referência SRM (n=3, 95% de confiança), utilizando uma temperatura de pirólise de 400 °C..... 44
- Tabela 5b.** Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos por HR-CS GF AAS utilizando o *pixel* central (CP) e *pixel* central  $\pm 1$  (CP $\pm 1$ ) para a determinação de níquel em óleos crus e no material de referência SRM (n=3, 95% de confiança), utilizando uma temperatura de pirólise de 1300 °C..... 45
- Tabela 6.** Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de níquel total ( $\text{Ni}_t$ ) determinada à  $T_p=400$  °C, “estável” ( $\text{Ni}_e$ ) determinada à  $T_p=1300$  °C e percentual de níquel “volátil” ( $\text{Ni}_v$ ), obtido por diferença ( $\text{Ni}_v=\text{Ni}_t - \text{Ni}_e$ ) nas amostras de óleo cru e no material SRM 1634c..... 47

**Tabela 7.** Equações de regressão linear, coeficientes de correlação (R) e massas características ( $m_0$ ) obtidas para a determinação de níquel sob diferentes condições experimentais, utilizando HR-CS GF AAS medidas somente no *pixel* central (CP) e no *pixel* central  $\pm 1$  (CP $\pm 1$ ), respectivamente..... 48

**Tabela 8.** Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de vanádio total ( $V_t$ ) determinada à  $T_p=400$  °C, “estável” ( $V_e$ ) determinada à  $T_p=800$  °C, e as porcentagens de vanádio “volátil” ( $V_v$ ), obtidas por diferença ( $V_v=V_t -V_e$ ) nas amostras de óleo cru e nos materiais de referência..... 54

**Tabela 9.** Concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ,  $n=3$  com 95% de confiança) de níquel e vanádio determinadas por HR-CS GF AAS (CP $\pm 1$ ) e LS GF AAS nas amostras de óleo cru e nos materiais de referência, utilizando 20  $\mu\text{g}$  de paládio como modificador e calibração com padrões inorgânicos. Temperaturas de pirólise e atomização de 1200 °C e 2400 °C para níquel e 1450 °C e 2650 °C para vanádio, respectivamente..... 61

**Tabela 10.** Parâmetros de mérito obtidos por HR-CS GF AAS utilizando o *pixel* central $\pm 1$ , calibração com padrões inorgânicos e 20  $\mu\text{g}$  de paládio como modificador para a determinação de níquel e vanádio em óleo cru com temperaturas de pirólise e atomização de 1200 °C e 2400 °C para níquel e 1450 °C e 2650 °C para vanádio, respectivamente..... 62

## Lista de Abreviaturas

**ICP OES:** Espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma optical emission spectrometry*)

**ICP-MS:** Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (*inductively coupled plasma mass spectrometry*)

**XRFS:** Espectrometria de fluorescência de raio-X (*X-ray spectrometry fluorescence*)

**HPLC:** Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (*High Performance Liquid Chromatography*)

**F AAS:** Espectrometria de absorção atômica em chama (*flame atomic absorption spectrometry*)

**GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (*graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

**LS AAS:** Espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (*line source atomic absorption spectrometry*)

**AAS:** Espectrometria de absorção atômica (*atomic absorption spectrometry*)

**A:** Absorvância (*absorbance*)

**LS:** Fonte de linha (*line source*)

**HR-CS AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (*high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry*)

**OES:** Espectrometria de emissão óptica (*optical emission spectrometry*)

**CS:** Fonte contínua (*continuum source*)

**ISAS:** Instituto de Ciências Analíticas (*Institute of Analytical Sciences*)

**DEMON:** Monocromador duplo *echelle* (*double-echelle monochromator*)

**CCD:** Dispositivo de carga acoplada (*charge coupled device*)

**LOD:** Limite de detecção (*limit of detection*)

**S/N:** Razão sinal/ruído (*signal-to-noise ratio*)

**CS AAS:** Espectrometria de absorção atômica com fonte contínua (*continuum-source atomic absorption spectrometry*)

**HCL:** Lâmpada de cátodo oco (*hollow cathode lamp*)

**STPF:** Forno-Plataforma de Temperatura Estabilizada (*Furnace Platform Temperature Stabilized*)

**IUPAC:** União Internacional de Química Pura e Aplicada (*International Union of Pure and Applied Chemistry*)

**ANOVA:** Análise de variância (*variance analysis*)

**EVOP:** Plano evolucionário de otimização (*optimization evolutionary plane*)

**RSM:** Superfície de resposta (*response surface*)

**UFRGS:** Universidade Federal do Rio Grande do Sul

**PIN:** Plataforma integrada (*integrated platform*)

**LS GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite com fonte de linha (*line-source graphite furnace atomic absorption spectrometry*)

**HR-CS GF AAS:** Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (*high-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry in graphite furnace*)

**SRM:** Material de referência certificado (*standard certified reference material*)

**NIST:** *National Institute for Standards and Technology*

**RM:** Material de referência (*reference material*)

**LOQ:** Limite de quantificação (*limit of quantification*)

**n.d.:** Não determinado

**R:** Coeficiente de correlação linear

## Resumo

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de método para a determinação de níquel e vanádio em óleo cru por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua e atomização em forno de grafite (HR-CS GF AAS). A necessidade da aplicação desta técnica surgiu após a verificação de um aumento na absorvância integrada, em função da diminuição da temperatura na curva de pirólise, obtida com a espectrometria de absorção atômica com fonte de linha e atomização em forno de grafite (LS GF AAS) para o níquel em amostras de óleo cru preparadas sob a forma de emulsão. Este aumento foi inicialmente atribuído a uma possível correção de fundo ineficiente obtida pelo corretor de deutério. A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) foi empregada para investigar o fenômeno supracitado, particularmente devido à sua poderosa correção de fundo e disponibilidade de informações adicionais oferecidas pela visualização do ambiente espectral com alta resolução e em três dimensões.

A otimização multivariada dos parâmetros envolvidos na composição da amostra preparada sob a forma de uma emulsão de óleo-em-água, forneceu como parâmetros significativos através do gráfico de Paretos a massa de amostra e o volume de xileno empregados no preparo da mesma, e os valores para estes parâmetros foram otimizados pela matriz de Doehlert, sendo obtidos como ótimos uma massa de amostra abaixo de 0,05 g e um volume de xileno em torno de 1,0 mL para um volume final de 10 mL de emulsão, com base na otimização realizada para o material de referência certificado SRM 1634c (elementos traço em óleo combustível residual).

Utilizando a HR-CS AAS, pôde ser observado que até 50% do níquel e vanádio presentes no óleo cru sob a forma de porfirinas voláteis de baixo peso molecular, eram perdidos em temperaturas acima de 400 °C, enquanto o restante destes analitos permaneceu estável até temperaturas de 1200 e 1600 °C, para níquel e vanádio, respectivamente, permitindo assim análises de especiação entre a fração termicamente estável e a fração volátil.

A alta resolução do monocromador DEMON, e o detector de dispositivo de carga acoplada (CCD) presentes na HR-CS AAS, proporcionaram a visualização da linha de absorção secundária do níquel em 232,138 nm, permitindo o registro

simultâneo da absorvância tanto nesta quanto em sua linha primária em 232,003 nm, expandindo a faixa dinâmica de trabalho em cerca de uma ordem de magnitude. Esta alta resolução permitiu também a visualização do triplete de absorção do vanádio; entretanto, a absorção deste elemento foi registrada somente em 318,540 nm, sua linha principal, pois a faixa dinâmica de trabalho não foi expandida significativamente para este elemento com o uso das outras linhas.

O eficiente sistema de correção de fundo simultâneo utilizado em HR-CS AAS permitiu corrigir absorções provenientes de fundo de até  $A \approx 5$ , presente quando uma temperatura de pirólise de 300 °C foi empregada, assegurando as determinações de níquel e vanádio mesmo sob estas condições adversas.

Uma massa de 20 µg de paládio, empregado como modificador químico em solução, foi requerida para a retenção dos compostos orgânicos voláteis de níquel e vanádio presentes em amostras de óleo cru, permitindo o uso de temperaturas de pirólise de 1200 e 1600 °C para a determinação do conteúdo total de níquel e vanádio, respectivamente, possibilitando a determinação destes analitos livre de absorção de fundo tanto em HR-CS GF AAS quanto em LS GF AAS, demonstrando que o método desenvolvido também pode ser aplicado em instrumentos convencionais, desde que uma massa mínima de 20 µg de paládio seja utilizada como modificador químico.

Os limites de detecção para o método desenvolvido, utilizando 20 µg de paládio, foram de 0,005 e 0,008 µg g<sup>-1</sup>, para níquel e vanádio, respectivamente, baseado numa emulsão de 2 g de óleo em 10 mL de volume final.

## Abstract

The present work describes the development of an analytical method to determine nickel and vanadium in crude oil by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS). The need to employ HR-CS GF AAS aroused after noticing an increase in the integrated absorbance for nickel and vanadium with the decrease in the pyrolysis temperature, when using line-source graphite furnace atomic absorption spectrometry (LS GF AAS) for the crude oil samples prepared as emulsions, which was firstly attributed to an incorrect correction of the background absorption by the deuterium correction system. In order to investigate in details the above-mentioned phenomena, HR-CS GF AAS was employed, particularly due to its superior background correction capability and to the high level of information which is provided by the visualization of the entire spectral environment in three dimensions.

The Pareto chart which resulted from the multivariate optimization of the parameters involved in the composition of the oil-in-water emulsion, which was adopted for the analysis of the crude oil samples, revealed that sample mass and xylene volume are significant parameters. The optimum value of both parameters was further determined by a Doehlert matrix, which showed that an oil mass below 0.05 g and a xylene volume around 1.0 mL in the final 10 mL of the emulsion are optimum, based on the response obtained using the certified reference material SRM 1634c (trace elements in residual fuel oil).

The use of HR-CS GF AAS allowed to demonstrate that up to 50 % of the nickel and vanadium content in crude oil samples can be lost in the form of low-molecular weight volatile porphyrins at pyrolysis temperatures above 400 °C. The remaining ('non-volatile') amount of these analytes was stable up to a temperature of 1200 °C and 1600 °C for nickel and vanadium, respectively.

The high-resolution of the DEMON monochromator and the charge coupled device (CCD) array detector available in the HR-CS AAS instrument allowed the visualization of a secondary absorption line for nickel at 232.138 nm, which allowed registering the absorbance in both the main line (at 232.003 nm) and the secondary line simultaneously. This exclusive feature resulted in an increase of the linear working range by an order of magnitude. At high-resolution, the triplet

vanadium absorption line could also be visualized; the absorbance was, however, registered only at the main line at 318.540 nm, as the dynamic range could not be significantly increased with the additional use of the secondary lines.

The truly simultaneous background correction system allowed to correct for background absorbance values as high as  $\approx 5$ , which were observed when a pyrolysis temperature of 300 °C was employed. In this way, the determination of the total concentration of Ni and V became feasible, even under these harsh conditions.

In order to stabilize thermally the volatile Ni and V compounds found in the crude oil samples, a palladium mass of 20  $\mu\text{g}$  was added to each measurement replicate, allowing the adoption of pyrolysis temperatures as high as 1200 °C and 1600 °C for Ni and V, respectively, without any detectable analyte losses. Under these conditions, the determination of the total Ni and V content became feasible without any background absorption due to incomplete matrix elimination using both HR-CS GF AAS and LS GF AAS, which extends the applicability of the method to conventional instruments.

Detection limits of 0.005 and 0.008  $\mu\text{g g}^{-1}$  were achieved, respectively, for Ni and V, using 20  $\mu\text{g}$  of palladium as a modifier, based on a 10 mL emulsion prepared with 2 g of crude oil.

## 1. Introdução

### 1.1. Níquel e vanádio

Níquel foi descoberto e nomeado em 1751,<sup>1</sup> sendo o 24º elemento natural mais abundante na crosta terrestre, e está largamente distribuído no meio ambiente.<sup>1</sup> Como os meteoritos de ferro contêm em média de 8-9% de níquel, é possível assumir que quantidades maiores deste metal podem ser encontradas também no centro da Terra. Na superfície da Terra, o níquel está quase que totalmente ligado a enxofre, ácido silícico, arsênio ou antimônio. Os maiores depósitos de níquel são encontrados em nódulos oceânicos de manganês, que contêm cerca de 1% deste elemento. A maior parte da produção de níquel é utilizada na indústria de aços e na produção de ligas metálicas.<sup>2</sup> Fontes naturais deste elemento na atmosfera incluem a poeira proveniente de emissões vulcânicas e lixiviações de rochas e solos. Fontes naturais aquosas de níquel derivam de ciclos biológicos e solubilização de compostos de níquel provenientes do solo. A inserção global deste elemento no ambiente humano é de aproximadamente 150.000 toneladas métricas por ano a partir de fontes naturais e de 180.000 toneladas métricas por ano a partir de fontes antropogênicas, incluindo emissões a partir da queima de combustíveis fósseis, produção industrial, e do uso e descarte de compostos de ligas contendo de níquel.<sup>1</sup>

Em regiões industrializadas e grandes cidades, a concentração de níquel na atmosfera é relacionada a cinzas originadas por queima de combustíveis fósseis em usinas geradoras de energia e em automóveis, atingindo níveis de 120-170 ng m<sup>-3</sup> em comparação com 6-17 ng m<sup>-3</sup> em áreas suburbanas. O consumo de cigarros pode também aumentar a quantidade de níquel inalável. Outra fonte de exposição humana ao níquel é a dieta alimentar onde alguns alimentos, especialmente à base de plantas, podem conter acima de 1 mg kg<sup>-1</sup> de níquel.<sup>1</sup>

A exposição humana ao níquel ocorre principalmente por inalação e ingestão. Quantidades significativas de níquel em diferentes formas podem ser depositadas no sangue humano através da exposição ocupacional e da dieta alimentar.<sup>3</sup> Uma vez que o níquel não é reconhecido como um elemento essencial em humanos, não está claro como compostos de níquel são metabolizados.<sup>3</sup>

A exposição a ambientes altamente contaminados por níquel, como aqueles associados ao refino do metal, galvanoplastia e solda, tem o potencial de produzir uma variedade de efeitos patológicos, entre os quais citam-se alergias de pele, fibrose de pulmão e câncer no trato respiratório.<sup>1</sup> As reações mais comuns e conhecidas de intoxicação por níquel são alergias na forma de dermatites de contato. Embora a acumulação de níquel no corpo humano através de exposição crônica possa levar a fibroses de pulmão, doenças renais e cardiovasculares, a mais séria reação atribuída à contaminação com níquel diz respeito à sua atividade carcinogênica. Estudos epidemiológicos têm relatado compostos de níquel como carcinogênicos para humanos, devido a alta incidência de câncer de pulmão e das vias respiratórias entre trabalhadores que atuam na área de mineração e refino deste metal.<sup>3</sup> Baseado nestas informações, a Agência Internacional de Pesquisa sobre o Câncer (IARC) avaliou o poder carcinogênico do níquel em 1990, e todos os compostos de níquel, exceto níquel metálico, foram classificados como carcinogênicos para os humanos.<sup>3</sup>

Vanádio foi assim nomeado em homenagem à deusa nórdica *Vanadis*, que representava beleza e fertilidade. A nomenclatura foi escolhida uma vez que as lindas cores do elemento eram utilizadas como tinta para a manufatura de cerâmicas em olarias. O elemento foi “descoberto” pela primeira vez em 1801, embora equivocadamente, como um minério de vanadato de chumbo por um mexicano, Andrés Manuel Del Rio, mas tratava-se de uma forma de cromo. O vanádio foi realmente descoberto como escória convertida de certos minérios de ferro pelo químico sueco Nils Gabriel Sefström em 1830. O elemento praticamente puro, que possui o número 23 da tabela periódica de Mendeleev, foi isolado em 1867 por Sir Henry Roscoe. Vanádio de alta pureza não foi produzido até 1925 quando dois químicos americanos, J. W. Marden e M. N. Rich, reduziram o pentóxido de vanádio ( $V_2O_5$ ) com cálcio metálico para produzir vanádio metálico com 99,7% de pureza.<sup>4</sup>

Vanádio se origina de fontes primárias como minérios, escórias metalúrgicas e resíduos de petróleo. Durante o ano de 2002, o mundo produziu em torno de 580.00 toneladas métricas de vanádio a partir de diferentes fontes. Vanádio é encontrado em mais de 50 tipos de minerais e é o 22º elemento mais abundante na crosta terrestre, com a concentração média de  $150 \text{ g t}^{-1}$ , similar ao zinco e mais comum que cobre ou níquel.<sup>4</sup>

Vanádio é um elemento traço essencial para plantas e animais, uma vez que estimula a síntese de clorofila e promove o crescimento de animais jovens.<sup>2</sup> Vanádio e muito de seus compostos são tóxicos e requerem um manuseio cuidadoso. O pentóxido de vanádio, por exemplo, é mais tóxico que o vanádio em sua forma elementar. Exposições crônicas podem resultar em inflamação dos brônquios e traquéias, irritação severa dos olhos e da pele, edema pulmonar e envenenamento sistemático. Sinais e sintomas típicos após exposições prolongadas incluem rápidos batimentos cardíacos, escurecimento da língua, erupções alérgicas na pele e tosse.<sup>4</sup>

## 1.2. Níquel e vanádio em óleo cru

Níquel e vanádio ocorrem em óleo cru como porfirinas e não-porfirinas,<sup>5-7</sup> que se originam largamente da formação do óleo cru; esta formação se dá pela substituição do magnésio por elementos traço nas clorofilas.<sup>5</sup> Níquel e vanádio ocorrem em óleos crus tipicamente na faixa de concentração entre 2-200 mg kg<sup>-1</sup>, acima da “faixa traço”. Suas concentrações oferecem informações sobre a origem do óleo, e a razão entre estes elementos é específica em relação ao local de perfuração, sendo transportada proporcionalmente através dos processos de refino do óleo cru, mesmo em concentrações reduzidas.

Níquel e vanádio são envenenadores de catalisadores, e podem causar reações indesejáveis em operações de refino do óleo cru. Vanádio é ainda responsável por problemas de corrosão que derivam da formação de vanadatos de sódio, que têm baixos pontos de ebulição, e os vanadatos fundidos reagem com a superfície do metal dos superaquecedores formando óxidos do metal. Este problema pode ocorrer, por exemplo, na câmara de combustão de usinas geradoras de energia.<sup>8</sup>

Aerossóis de níquel e de seus compostos que podem ser gerados durante a combustão do óleo são classificados como substâncias perigosas devido a seus efeitos carcinogênicos e mutagênicos, de forma que sua liberação no ambiente deve ser controlada de acordo com várias regulamentações nacionais e internacionais.<sup>9</sup> Todas estas propriedades tornam necessário que o conteúdo de níquel e vanádio em óleos crus seja monitorado rotineiramente, independente do

fato de que os teores destes elementos possam ter uma influência sobre o preço do óleo cru no mercado.

Uma variedade de técnicas espectroscópicas tem sido usada para determinar níquel e vanádio em óleo cru e produtos derivados do petróleo, como espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES),<sup>10-13</sup> espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)<sup>14,15</sup>, espectrometria de fluorescência de raio-X,<sup>16,17</sup> e até mesmo cromatografia líquida de alta performance (HPLC) com detecção por ultra-violeta (UV).<sup>18</sup> Entretanto, espectrometria de absorção atômica em chama (F AAS) é a técnica de escolha na maioria das publicações.<sup>9,19-26</sup> Esta técnica possui uma série de vantagens, em especial a possibilidade de determinar diretamente o analito na matriz de hidrocarbonetos após uma diluição apropriada com solvente orgânico, a alta tolerância das chamas usadas em F AAS frente à maioria dos solventes orgânicos, e a concentração de níquel e vanádio no óleo cru, que usualmente é alta o suficiente para permitir uma diluição razoável do mesmo para eliminar efeitos de viscosidade.

Porém, determinações diretas não estão livres de problemas, uma vez que o solvente, os compostos usados para calibração e o material em análise têm uma substancial influência sobre a sensibilidade e estabilidade das soluções. Para a análise de óleos crus, é importante utilizar uma mistura de solventes que contenha um componente capaz de dissolver completamente asfaltenos e resinas, que têm solubilidade limitada mesmo em solventes apolares. Misturas de 80% em xileno ou tolueno e 20% em etanol ou 1-propanol têm sido propostas para a determinação de níquel em óleo cru, óleos combustíveis pesados e produtos de betumen.<sup>22,27</sup> Para uma determinação direta de níquel em óleo cru diluído, um comportamento idêntico entre o composto do metal na solução da amostra e na solução de calibração seria o ideal. Entretanto isto não parece ser possível, pois o níquel, bem como outros elementos traço, estão presentes no óleo cru como um grande número de compostos,<sup>6</sup> e a composição não é, em princípio, bem conhecida. Vários artigos têm descrito as diferenças de sensibilidade dos vários compostos orgânicos determinados por F AAS.<sup>19,28,29</sup>

O procedimento mais seguro para a determinação de níquel em óleo cru e em produtos de petróleo é o de calcinar a amostra e analisar o resíduo após a

adição de ácido clorídrico,<sup>21,25,30</sup> um procedimento muito moroso e que requer um controle cuidadoso para evitar perdas do analito.<sup>24</sup>

A espectrometria de absorção atômica em forno de grafite (GF AAS) é uma alternativa interessante, uma vez que o problema das diferentes sensibilidades para os diferentes compostos aparentemente não existe.<sup>31</sup> Além do que, o óleo cru pode ser tão diluído que a matriz de hidrocarbonetos não deve causar nenhuma interferência.<sup>32</sup> A formação e a análise de uma emulsão óleo-em-água ou de uma microemulsão ao invés de uma diluição do óleo cru com um solvente orgânico têm sido propostas para F AAS,<sup>20</sup> bem como para GF AAS<sup>33-35</sup> com a distinta vantagem do uso de padrões aquosos para a calibração.

### 1.3. Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte de Linha (LS AAS)

A técnica analítica que utiliza o fenômeno da absorção de radiação de frequência específica por átomos no estado gasoso, para medir a concentração de analitos em uma dada amostra é denominada de espectrometria de absorção atômica (AAS). A energia necessária para promover a excitação de um átomo de um nível de menor energia para outro de maior energia é relacionada ao comprimento de onda da radiação a ser absorvida pela equação de Planck (eq.1):

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad \text{eq. 01}$$

Onde: E é a energia necessária para a transição eletrônica no átomo; h é a constante de Planck;  $\nu$  é a frequência da onda; c é a velocidade da luz e  $\lambda$  é o comprimento de onda.<sup>2</sup>

Uma vez que cada elemento químico tem seus elétrons de valência em níveis energéticos específicos, somente algumas transições eletrônicas são permitidas, e estas transições definem o espectro de absorção/emissão de cada elemento.<sup>2</sup>

Também deve ser levada em consideração que a fração de átomos excitados em um determinado nível de energia é dependente da temperatura, dada pela distribuição de Boltzmann (eq. 2):

$$N_i/N_0 = (P_i/P_0)e^{(-E_i/kT)} \quad \text{eq. 02}$$

Onde:  $N_i$  é o número de átomos no estado excitado e  $N_0$  é o número de átomos no estado fundamental;  $P_j$  e  $P_0$  são os pesos estatísticos dos estados excitado e fundamental;  $E_j$  é a energia específica da excitação;  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura absoluta.<sup>2</sup>

A Tabela 1 apresenta comparações entre a relação do número de átomos no estado excitado e fundamental em diferentes temperaturas para os elementos Zn, Cu, Na e Cs, respectivamente.

**Tabela 1.** Energias de excitação, comprimento de onda, pesos estatísticos dos estados fundamental e excitado e a relação entre o número de átomos no estado excitado e fundamental (para excitações eletrônicas), em diferentes temperaturas para os elementos Zn, Cu, Na e Cs, respectivamente.<sup>36</sup>

Elemento	Energia de excitação (eV)	$\lambda$ (nm)	$P_j/P_0$	$N_i/N_0$		
				2000 K	3000 K	4000 K
Zn	5,80	213,9	3	$7,29 \times 10^{-15}$	$5,58 \times 10^{-10}$	$1,48 \times 10^{-7}$
Cu	2,93	422,7	3	$1,21 \times 10^{-7}$	$3,69 \times 10^{-5}$	$6,03 \times 10^{-4}$
Na	2,11	589,0	2	$0,86 \times 10^{-4}$	$5,88 \times 10^{-4}$	$4,44 \times 10^{-3}$
Cs	1,46	852,1	2	$4,44 \times 10^{-4}$	$7,24 \times 10^{-3}$	$2,98 \times 10^{-2}$

Ao contrário do fenômeno de emissão atômica, o fenômeno da absorção atômica é independente da temperatura. Entretanto, a temperatura pode influenciar o número de átomos no estado de menor energia, podendo resultar em uma alteração na relação  $N_i/N_0$ , e conseqüentemente, no valor do número total de átomos livres presentes ( $N_v$ ).<sup>36</sup>

A absorvância ( $A$ ) é relacionada ao número de átomos livres presentes ( $N_v$ ) através da lei de Lambert-Beer (eq. 3):

$$A = 2,303 \kappa N_v l \quad \text{eq. 03}$$

Onde:  $A$  é a absorvância;  $\kappa$  é o coeficiente de absorção atômica espectral;  $N_v$  é o número total de átomos livres presentes e  $l$  é o comprimento do caminho óptico.<sup>2</sup>

Em 1952, Alan Walsh começou a demonstrar interesse pela espectrometria de absorção atômica como o resultado da interação de duas experiências que ele

vivenciou: uma delas trabalhando com análise espectroquímica de metais no período de 1939-1946, e outra com espectroscopia molecular no período de 1946-1952. A interação entre estas duas experiências ocorreu quando o mesmo começou a se perguntar: Por que espectros moleculares são usualmente obtidos em absorção enquanto que espectros atômicos em emissão? A resposta a esta pergunta evidenciou que não existiam boas razões para negligenciar o espectro de absorção atômica; pelo contrário, este parece oferecer muito mais vantagens sobre o espectro de emissão atômica. Existia o atrativo de que a absorção é, ao menos para vapores atômicos produzidos termicamente, virtualmente independente da temperatura do vapor atômico e do potencial de excitação. Em adição a este fato, a técnica de espectrometria de absorção atômica oferece a possibilidade de superar interferências de excitação, que eram naquele tempo descritas por muitos como as responsáveis por algumas interferências interelementares experimentadas em espectroscopia de emissão quando se utilizava uma descarga elétrica como fonte de radiação. A técnica de espectrometria de absorção atômica poderia ainda superar problemas causados pela auto-absorção e auto-reversão, que tornavam difícil o uso das linhas mais sensíveis em espectroscopia de emissão.<sup>2</sup>

Neste período, Alan Walsh propôs o desenvolvimento de um instrumento para medir a absorção de radiação específica por átomos no estado gasoso. Para isto, o mesmo deveria conter uma fonte de emissão de linhas (LS) modulada, para oferecer a seletividade necessária, uma chama laminar e de pré-mistura para promover a atomização dos elementos, um monocromador de “baixa resolução” para promover a dispersão espectral da radiação para selecionar a linha analítica, um detector para permitir a medida da intensidade da radiação e um amplificador seletivo ajustado à frequência de modulação da fonte para registrar o sinal. Sendo assim, foram utilizadas como fontes de radiação lâmpadas de cátodo oco, que são constituídas por um cátodo construído ou somente revestido com o elemento ou composto do elemento de interesse. Uma lâmpada de cátodo oco consiste de um cilindro de vidro preenchido com um gás inerte (argônio ou neônio) sob a pressão de poucos Torr, no qual um cátodo e um ânodo estão inseridos. O ânodo é constituído por um fio, usualmente de tungstênio ou níquel. Após uma descarga elétrica, íons carregados positivamente gerados a partir do gás de preenchimento se chocam com a superfície do cátodo, e o

material depositado sobre este é arrancado pelo processo de *sputtering*. Estes átomos passam pela região de intensa descarga, onde eles encontram um fluxo de íons e átomos excitados do gás nobre e são então excitados emitindo suas linhas espectrais. O perfil de absorção no atomizador é mais largo do que o perfil de emissão das linhas, devido principalmente a processos de alargamento colisional e alargamento por efeito *Doppler*. Devido a este fenômeno e à radiação espúria que pode chegar ao detector, a linha analítica deve ser separada das outras linhas espectrais emitidas pela fonte com o uso de um monocromador. Este monocromador é constituído de uma fenda de entrada, de um elemento de dispersão da radiação, normalmente uma rede de difração, de espelhos para promover a reflexão da radiação e de uma fenda de saída ou fenda geométrica, a partir da qual a radiação sai para alcançar ao detector. Ao chegar no detector, normalmente um tubo fotomultiplicador, a energia radiante é convertida em pulso elétrico e após uma amplificação do sinal a corrente elétrica relacionada ao número de fótons incidentes é convertida para fornecer a absorvância.<sup>2</sup>

Na técnica de espectrometria de absorção atômica, a medida da absorção específica é sempre relacionada com a medida da absorção não-específica, ou seja, com a absorção de fundo. A absorção de fundo é causada pela matriz da amostra, podendo ser proveniente de um espalhamento da radiação causado pela presença de partículas no caminho óptico, absorção molecular contínua em relação ao intervalo espectral analisado ou absorção de fundo estruturado; típica de espectros de excitação eletrônica causada em geral por moléculas diatômicas com estrutura rotacional fina, como PO. Existe ainda a possibilidade de ocorrer sobreposição de linhas atômicas devido à presença de um elemento concomitante.<sup>37</sup>

Obviamente, deseja-se obter apenas a absorção atômica líquida, razão pela qual é necessário introduzir no processo um sistema capaz de identificar e subtrair a absorção de fundo da absorção total. Com este intuito, foram desenvolvidos os corretores de fundo presentes nos instrumentos de AAS convencionais. Atualmente, são três os sistemas comercialmente disponíveis para a correção de fundo em AAS: (a) usando uma fonte contínua, geralmente uma lâmpada de arco de deutério, (b) pulso de alta corrente da fonte de emissão (correção Smith-Hieftje), e (c) correção de fundo baseada no efeito Zeeman. Com todos os três sistemas a absorção total (absorção atômica e de fundo) e a

absorção de fundo são medidas em uma seqüência rápida, e a absorção atômica é calculada pela diferença entre estas leituras.<sup>37</sup>

Todos os três sistemas apresentam uma razoável eficiência, desde que o fundo espectral seja “contínuo”, isto é, seja um fenômeno de banda larga e que não varie significativamente dentro da faixa espectral observada. Entretanto, problemas podem ser esperados quando a absorção de fundo varia rapidamente com o tempo, como geralmente é o caso dos sinais transientes em GF AAS, e o sistema de medida seqüencial não permite o acompanhamento da rápida mudança na absorção da radiação. Este problema é mais pronunciado com a técnica de pulso de alta corrente, pois este possui a menor freqüência de medida.<sup>37</sup>

Dificuldades podem ser esperadas quando o fundo não é contínuo, sendo então denominado de fundo estruturado. Este fundo pode ser causado por um concomitante que tenha uma linha de absorção próxima à linha analítica, desde que esta linha também seja emitida pela fonte, ou pela presença de moléculas que tenham um espectro de excitação eletrônica de estrutura fina.<sup>37</sup>

O sistema com arco de deutério não pode corrigir todos estes tipos de fundo, pois o mesmo sempre calcula uma média da absorção da radiação sobre a faixa espectral selecionada, que dificilmente coincide com a absorção real do fundo na linha analítica, resultando em uma sub ou sobre-correção, tendo como conseqüência uma medida errônea da absorção atômica.

No caso da técnica de pulso de alta corrente, o fundo é medido próximo à linha analítica com um perfil fortemente alargado causado pela auto-reversão, devido à alta corrente elétrica aplicada na fonte de radiação. Este sistema é eficiente se a absorção de fundo é causada por uma absorção atômica em comprimento de onda suficientemente distante da linha analítica de interesse. Porém, o sistema é ineficiente no caso de espectros de excitação eletrônica moleculares.<sup>38</sup>

O mais efetivo sistema de correção de fundo disponível para LS AAS é a correção de fundo baseada no efeito Zeeman, onde a absorção total e a absorção de fundo são medidas exatamente no mesmo comprimento de onda, sobre a mesma faixa espectral. Este sistema pode então corrigir certos fundos espectrais, desde que os componentes  $\sigma$ 's do fundo não se sobreponham à componente  $\pi$  do analito quando o campo magnético for aplicado. E mais, o fundo não deve variar

bruscamente em relação ao tempo entre as duas medidas (campo magnético ligado e desligado), pois a velocidade de leitura do sistema pode não ser capaz de acompanhar essa variação. Além de todos estes requisitos para uma eficiente correção, o sistema não é capaz de corrigir certos fundos estruturados, como por exemplo, o fundo causado por moléculas de PO, pois as mesmas também são afetadas pelo campo magnético.<sup>38</sup>

Além das limitações de todos os sistemas de correção de fundo disponíveis, o desenvolvimento de método e a identificação de interferências espectrais em análises envolvendo amostra de matriz complexa não são totalmente confiáveis em todos os instrumentos comercialmente disponíveis. Em princípio, erros na correção de fundo podem ser detectados por distorções do sinal analítico em relação à linha base, produzindo até mesmo sinais de absorção com valores negativos.

#### **1.4. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS)**

Os primeiros experimentos de “reversão de linhas” do espectro dos metais alcalinos e alcalinos terrosos realizados por Kirchhoff e Bunsen na segunda metade do século XIX, nos quais a relação básica entre absorção e emissão foi estabelecida, foram realizados utilizando uma fonte que emitia um espectro contínuo na faixa do visível, uma vez que este era o único tipo de fonte de radiação disponível naquela época. Outros espectroscopistas, como Lockyer, trabalharam com arranjos similares, utilizando os equipamentos disponíveis. Logo após estas investigações, a absorção atômica foi essencialmente esquecida, e a espectrometria de emissão óptica (OES) tornou-se a técnica de escolha para análises de composição elementar de uma variedade de materiais, particularmente no campo das amostras metalúrgicas.<sup>39</sup>

Em 1952, Alan Walsh começou seus primeiros experimentos com espectrometria de absorção atômica (AAS). No decorrer de suas investigações iniciais, Walsh discutiu os problemas de se obter espectros de absorção atômica em chamas utilizando uma fonte contínua de radiação, e concluiu que uma resolução de cerca de 2 pm seria necessária, o que não era possível nem mesmo nos melhores espectrômetros presentes em seu laboratório naquela época. Ele

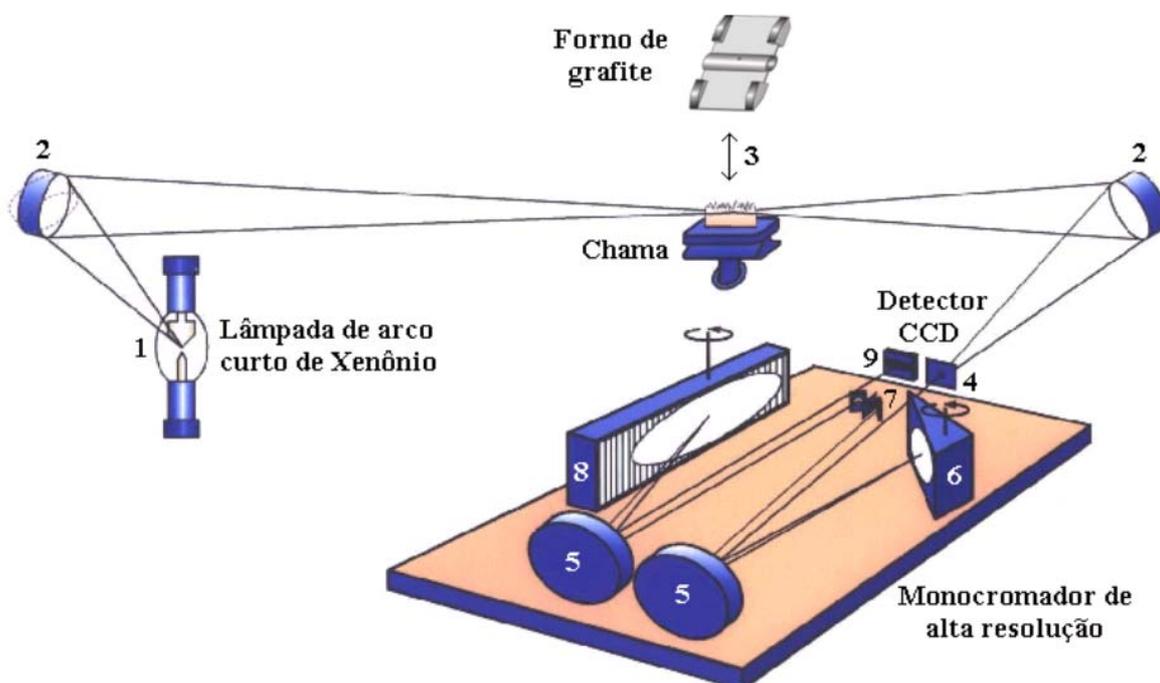
então concluiu que “uma das maiores dificuldades deve-se ao fato de que as relações entre absorção e concentração dependem da resolução do espectrógrafo, e que com estes espectrógrafos medidas de absorção total são dadas pela área sob a curva de absorção/comprimento de onda”. Após alguns experimentos onde o mesmo tentou determinar cobre utilizando uma fonte contínua, ele concluiu que a pobre sensibilidade da medida era atribuída à baixa resolução do espectrógrafo do tipo Littrow e a quantidade excessiva de radiação espalhada em baixos comprimentos de onda. Para superar estas dificuldades, foram desenvolvidas lâmpadas de cátodo oco, que emitem linhas finas específicas para o elemento a ser determinado, e monocromadores de média resolução são suficientes para resolver estas linhas das outras emitidas pela fonte. Deu-se início então ao desenvolvimento de espectrômetros de absorção atômica utilizando fontes de linha como fonte de radiação primária.<sup>39</sup>

Entretanto, mesmo após o desenvolvimento destes espectrômetros, a idéia de se utilizar uma fonte contínua como fonte primária de radiação nunca foi abandonada. Porém, substituir a fonte de linha (LS) por uma fonte contínua (CS) de radiação sem que ocorressem modificações no restante do instrumento não seria viável. A instabilidade da mais intensa CS, isto é lâmpadas de arco curto de xenônio, resulta em linhas base distorcidas e limites de detecção ruins. Monocromadores de média resolução, que são ideais para isolar as linhas de emissão de LS, oferecem uma largura de banda espectral que é muito grande para ser utilizada com CS, resultando em pobre sensibilidade e especificidade, curvas de calibração não-lineares devido à radiação espúria que atingiria o detector e grande suscetibilidade a interferências espectrais. Além disso, a intensidade de emissão da maioria das CS diminui dramaticamente abaixo de 280 nm; conseqüentemente, o uso de uma CS para AAS requeria que todo o conceito instrumental fosse modificado.<sup>39</sup>

Sendo assim, um grupo de cientistas do ISAS (antigo Instituto de Espectroquímica e Espectroscopia Aplicada, hoje Instituto de Ciências Analíticas), em Berlim (Alemanha), decidiu desenvolver um novo espectrômetro levando em consideração os requerimentos especiais para a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS). O novo espectrômetro consiste de uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade de emissão como CS, um monocromador *echelle* duplo (DEMON)

com um poder de resolução de  $\lambda/\Delta\lambda \approx 140.000$  e um detector com arranjo linear com dispositivo de carga acoplada (CCD) com uma resolução de cerca de 2 pm por *pixel* na faixa do UV distante.<sup>39</sup>

A Figura 1 apresenta um arranjo esquemático de um HR-CS AAS, com a configuração utilizada atualmente.



**Figura 1.** Representação esquemática do HR-CS AAS com monocromador DEMON. (1) lâmpada de arco curto de xenônio, (2) espelhos elipsoidais, (3) atomizador (chama ou forno de grafite), (4) fenda de entrada do monocromador variável, (5) espelhos parabólicos, (6) prisma em configuração Littrow, (7) espelhos de deflexão e fenda intermediária variável, (8) rede *echelle*, (9) detector CCD.<sup>40</sup>

O monocromador DEMON foi também desenvolvido pelo mesmo grupo de pesquisa no ISAS em Berlim. Um espelho parabólico fora do eixo representado pelo nº (5) (comprimento focal de 302 mm) forma um feixe luminoso paralelo e reflete o feixe de radiação para um prisma representado pelo nº (6). O prisma está montado em um arranjo Littrow e é utilizado como pré-dispersor da radiação. Mais uma vez, o feixe é refletido pelo espelho parabólico, e somente a radiação pré-selecionada passa através da fenda intermediária representada pelo nº (7).<sup>40</sup>

A maior parte do monocromador é arranjada simetricamente em relação ao pré-monocromador. Esta parte consiste de uma rede *echelle* (8) operando em altas ordens. Para seleção do comprimento de onda, ambas unidades, prisma e

rede, são giradas por motores de passos. Uma faixa espectral de 190 nm (136ª ordem) a 900 nm (29ª ordem) é coberta e a largura de banda instrumental (com uma largura de fenda de 23  $\mu\text{m}$ ) é determinada como sendo 1,8 pm em 200 nm e 8,6 pm em 900 nm. Finalmente, a distribuição espectral da radiação é gravada por um detector CCD linear sensível à radiação UV (9).<sup>40</sup>

Entre as principais vantagens oferecidas pela HR-CS AAS, incluem-se:<sup>39</sup>

- i) Oferece uma melhora na razão sinal/ruído devido à elevada intensidade de emissão da fonte de radiação, resultando em melhores precisão e limites de detecção;
- ii) pelo mesmo motivo, não há mais raias “fracas”, portanto raias secundárias têm a mesma intensidade e podem ser usadas sem comprometimentos, por exemplo, se a concentração do analito na amostra é elevada, reduzindo ou eliminando a necessidade de diluição da mesma;
- iii) toda a região espectral nas vizinhanças da raia analítica torna-se “visível”, possibilitando muito mais informações do que as obtidas por instrumentos convencionais de AAS;
- iv) a detecção com arranjo de carga acoplada permite uma correção verdadeiramente simultânea da radiação de fundo;
- v) o *software* possibilita o armazenamento de espectros de referência, por exemplo, de espectro de absorção molecular com estruturas rotacionais finas, e a subsequente subtração deste do espectro de uma amostra, usando-se um algoritmo de mínimos quadrados, sendo assim possível a correção de fundo estruturado mesmo sob a raia analítica;
- vi) correção automática para todos os eventos contínuos, tais como ruído da lâmpada ou absorção de fundo contínuo;
- vii) embora ainda não disponível, se um detector bidimensional apropriado for usado, o sistema permitirá em AAS medidas simultâneas multi-elementares, prática comum em espectrometria de emissão óptica.

A mais óbvia vantagem de se utilizar uma CS em AAS quando comparado com LS AAS é que somente uma fonte de radiação é requerida para todos os elementos e linhas, resultando em simplificação e diminuição de despesas quando mais do que somente alguns elementos têm que ser determinados. Outra vantagem geral seria a de que a CS, em princípio, torna a AAS uma técnica

verdadeiramente multielementar e simultânea, uma vez que as linhas analíticas de todos os elementos estão disponíveis na fonte de radiação primária. No entanto, é requerido o uso de um detector CCD bidimensional que cubra a faixa espectral da AAS. A CS oferece uma intensidade de emissão de radiação de três ordens de grandeza maior que as LS, incluindo lâmpadas de descarga sem eletrodos e 'superlâmpadas' de cátodo oco. Como em AAS, numa primeira aproximação, o ruído é inversamente proporcional à raiz quadrada da intensidade da radiação, uma melhora na intensidade da radiação emitida usualmente resulta em uma correspondente melhora na precisão fotométrica e no limite de detecção (LOD). A melhora na razão sinal/ruído (S/N) e LOD dependem do aumento na intensidade da radiação oferecida pela CS no comprimento de onda analítico específico utilizado para a medida. Como a CS tem a mesma intensidade de emissão ao longo de toda a faixa espectral de interesse em AAS, linhas secundárias podem ser utilizadas sem compromissos e sacrifícios de precisão.<sup>39</sup>

Além disso, como qualquer linha sobre toda a faixa espectral é disponível para CS, é possível determinar elementos com CS AAS para os quais não estão disponíveis LS. Embora não existam muitos elementos para a aplicação desta característica, existem, por exemplo, alguns elementos radioativos para os quais é praticamente impossível produzir e armazenar uma HCL.<sup>39</sup>

Uma das primeiras e mais óbvias vantagens deste novo conceito instrumental utilizando um monocromador *echelle* de alta resolução e um detector linear de dispositivo de carga acoplada (CCD) consiste nas informações adicionais fornecidas sobre o ambiente espectral que se tornam disponíveis, e podem ser obtidas informações tridimensionais, ou seja, absorvância sobre o tempo e sobre o comprimento de onda. Esta característica pode ser utilizada, por exemplo, para a otimização de programas de temperatura.<sup>39</sup>

Devido a seu específico desenho de eletrodos (distância entre os eletrodos  $\leq 1$  mm) e ao gás interno sob alta pressão (cerca de 17 bar em temperatura ambiente), a lâmpada de arco curto de xenônio operando em módulo *hot spot* oferece um aumento na intensidade da radiação emitida, especialmente na região do UV.<sup>40</sup> Um sistema de estabilização do posicionamento do feixe luminoso é realizado por um piezelétrico posicionado atrás do espelho elipsoidal fora do eixo que reflete o feixe luminoso. Este dispositivo tem como objetivo manter o feixe luminoso no centro do volume de absorção do atomizador. Este sistema de

estabilização é controlado por um *software* desenvolvido por Heitmann<sup>39</sup>. Conforme o feixe luminoso se desvia do centro do volume de absorção e conseqüentemente do centro do detector, o espelho de movimento controlado pelo piezelétrico posiciona-se de modo a conduzir novamente o feixe luminoso para o centro do volume de absorção, e a resposta do detector ao ser iluminado indica se o posicionamento do feixe está ou não correto.

A seleção do comprimento de onda de interesse é realizada pela rotação do prisma e da rede de difração para posições pré-estabelecidas através de motores de passos controlados pelo computador sobre os quais os componentes de dispersão da radiação estão fixos. A estabilização do comprimento de onda selecionado é realizada por um sistema interno, controlado pelas linhas de emissão de uma lâmpada de neônio. As linhas de emissão do neônio incidem sobre a rede de difração sem passar pelo prisma, que irá resolvê-las e incidir-las sobre os *pixels* do detector de CCD. De acordo com seu posicionamento, a rede incide as linhas de emissão da lâmpada de neônio sobre determinados *pixels* do detector, e o *software* do instrumento confere se a linha de referência está posicionada no *pixel* esperado para aquela região do intervalo espectral selecionada. A função da rede, neste caso, também é a de trabalhar com ordens para que em toda a faixa espectral (190-850 nm) exista ao menos uma linha incidindo no detector.

Uma das mais importantes características do *software* é a correção automática para todos os eventos que são 'contínuos' em relação à faixa espectral observada, isto é, eventos que influenciam similarmente todos os *pixels* do detector. O fator mais importante para este tipo de correção é que variações na intensidade de emissão da CS bem como absorção contínua de fundo são perfeitamente correlacionadas em tempo com a pequena faixa espectral de aproximadamente 0,3 nm que é registrada. O registro simultâneo é garantido pelo uso do detector linear de carga acoplada CCD com 512 *pixels* fotossensíveis, que convertem simultaneamente os fótons incidentes em fotoelétrons e os armazenam com o tempo de iluminação no detector. A carga modelo armazenada é transferida de todos os *pixels* simultaneamente para o leitor registrador e, subseqüentemente, convertida em impulsos de voltagem proporcionais às suas cargas por um amplificador *on-chip*, que são então amplificados e digitalizados. A próxima irradiação dos *pixels* fotossensíveis já está acontecendo durante esta

leitura, garantindo que variações proporcionais na intensidade são precisamente convertidas em mudanças proporcionais nos sinais digitalizados para cada *pixel* individual.<sup>39</sup>

O sistema de correção de fundo em HR-CS AAS permite correções realmente simultâneas, pois os sinais de absorção atômica e de fundo são medidos sobre o mesmo intervalo de tempo sem o artifício de modulação dos sinais. Em função da alta resolução do espectrômetro, qualquer absorção molecular com estrutura rotacional fina (como as causadas por PO) ou absorção atômica realizada por um elemento presente na matriz da amostra não tem influência direta na medida do sinal analítico, se os eventos citados não tiverem uma sobreposição direta, e mesmo na presença desta situação de sobreposição, o problema pode ser resolvido pela subtração de um espectro de referência utilizando o algoritmo dos mínimos quadrados.<sup>41</sup>

### **1.5. Espectrometria de Absorção Atômica com atomização em Forno de Grafite (GF AAS)**

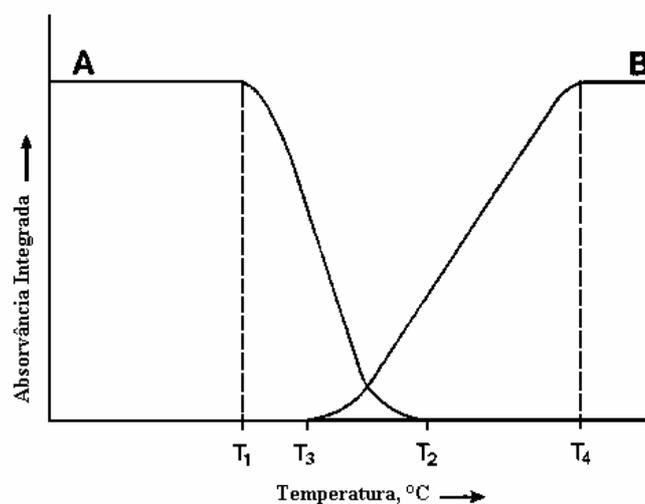
A técnica de espectrometria de absorção atômica utilizando como atomizador um tubo de grafite (GF AAS) foi desenvolvida por L'vov em 1959. Nesta técnica, o tubo de grafite é aquecido por resistência à passagem de uma alta corrente elétrica em baixa voltagem através do tubo (efeito Joule). A técnica de GF AAS permite a introdução de alguns microlitros ou de poucos miligramas da amostra no interior do tubo de grafite. Antes da etapa de atomização, a amostra é submetida a um programa de temperaturas no tubo que serve para separar os concomitantes. Programas típicos de temperaturas incluem etapas de secagem, pirólise, atomização e limpeza do tubo.<sup>2</sup>

Um fluxo de gás inerte externo, geralmente argônio, percorre o tubo através de suas extremidades para evitar o contato das partes quentes do mesmo com oxigênio atmosférico durante seu aquecimento, e um fluxo de gás interno é adicionado para remover vapores da matriz e do solvente gerados durante as etapas de secagem e pirólise. Na etapa de atomização, o fluxo interno de gás é interrompido para permitir o maior tempo de residência dos analitos no volume de absorção.<sup>2</sup>

Na etapa de secagem, ocorre a eliminação do solvente, com uso de temperaturas tipicamente entre 90-120 °C para soluções aquosas. A etapa de pirólise permite diminuir ou eliminar a matriz da amostra, reduzindo as possíveis interferências causadas pela presença da matriz. Durante esta etapa, deve-se utilizar temperaturas suficientemente altas para volatilizar os concomitantes da amostra, sem que ocorram perdas do analito. A temperatura utilizada nesta etapa depende da matriz e do analito a ser determinado, e para a otimização da mesma, são construídas curvas de pirólise. A etapa de atomização ocorre sob um rápido aquecimento para gerar o vapor atômico do elemento de interesse. Devido aos efeitos cinéticos que regem as reações de vaporização, um sinal transiente é gerado. Assim como na etapa de pirólise, as temperaturas aplicadas durante a atomização dependem do analito a ser determinado, e para isto são construídas curvas de atomização.

O processo de otimização das temperaturas de pirólise e atomização através das construções de curvas baseia-se na avaliação da variação do sinal analítico (absorvância) em função da temperatura destas etapas. Uma vez que este comportamento é dependente da matriz e da volatilidade do analito, as curvas devem ser construídas para cada amostra ou conjunto de amostras com propriedades semelhantes, e para cada analito, com o objetivo de obter a mais alta temperatura de pirólise sem que ocorra perda do analito (maior eficiência de eliminação da matriz) e a menor temperatura de atomização, onde o máximo sinal analítico é obtido.

A Figura 2 apresenta duas curvas esquemáticas e complementares de absorvância integrada em função da temperatura. Na curva de pirólise (A), a temperatura de atomização se mantém fixa a uma temperatura previamente determinada e os valores da medida de absorvância integrada são plotados em função da temperatura de pirólise variável. Na curva de atomização (B), os valores da medida da absorvância integrada são plotados em função da temperatura de atomização variável, e a temperatura de pirólise se mantém fixa a uma temperatura ótima.<sup>37</sup>



**Figura 2.** Curvas de pirólise (A) e atomização (B) no forno de grafite. Na curva A, a medida de absorvância integrada com uma temperatura de atomização ótima T<sub>4</sub> é plotada em função da temperatura de pirólise como variável. T<sub>1</sub> é a temperatura máxima a que o analito pode ser termicamente submetido sem perdas em uma dada matriz, e T<sub>2</sub> é a temperatura na qual o analito vaporiza quantitativamente. A curva B mostra a absorvância integrada na função da temperatura de atomização. T<sub>3</sub> é a temperatura de aparecimento do sinal, na qual o primeiro sinal de atomização pode ser observado e T<sub>4</sub> é a temperatura ótima de atomização.<sup>37</sup>

A técnica de GF AAS oferece limites de detecção de 2-3 ordens de grandeza melhores que a F AAS, possibilitando a determinação de elementos traço em níveis de  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Os melhores limites de detecção devem-se ao maior tempo de residência do analito no volume de absorção e a maior porcentagem de atomização da amostra introduzida, virtualmente 100% para a GF AAS, enquanto que para F AAS apenas cerca de 5% da solução aspirada chega à chama.<sup>2</sup>

A técnica de GF AAS permite a análise de microamostras e microvolumes de amostras, amostras sólidas ou sob a forma de suspensões, vapores químicos, amostras com alta quantidade de solventes orgânicos e também análises de especiação.<sup>2</sup>

Para se obter resultados satisfatórios com a técnica de GF AAS, é preciso obedecer a certas regras e condições. Slavin *et al*<sup>42</sup> descreveram um procedimento que deve ser aplicado quando esta técnica é requerida para efetuar a medida analítica, denominado de “condições STPF” (condições de Forno-Plataforma de Temperatura Estabilizada), que se resumem em:

- i) Atomização do analito a partir de uma plataforma e não da parede do tubo;
- ii) uso de tubos de grafite recobertos piroliticamente;

- iii) medida de absorvância integrada;
- iv) uso de forno aquecido transversalmente;
- v) aquecimento rápido durante a atomização;
- vi) uso de modificador químico;
- vii) correção de fundo eficiente;
- viii) eletrônica rápida.

A aplicação das condições STPF objetiva uma análise com redução ou eliminação do risco de interferências.

A plataforma de grafite pirolítico permite que os analitos sejam atomizados através do calor conduzido por convecção pela fase gasosa e não pelo contato direto do tubo com a amostra, uma vez que este material exibe uma anisotropia e permite que, virtualmente, não ocorra condução de calor em ângulo reto ao plano de camadas formadas, proporcionando o aparecimento do analito sob um ambiente aproximadamente isotérmico, evitando assim uma possível condensação do mesmo nas partes frias do tubo, pois os átomos vaporizados encontram um ambiente mais aquecido.<sup>2</sup>

A cobertura pirolítica fornece uma maior vida útil do tubo e também reduz a interação de analitos como vanádio, molibdênio e titânio, entre outros, com a superfície de grafite eletrolítico, que levaria à formação de carbetos refratários destes metais, que teria como consequência a redução da sensibilidade e deterioração dos limites de detecção.<sup>2</sup>

A absorvância medida pela área sob a curva do sinal transiente, oferece uma eliminação ou redução de possíveis erros relacionados a efeitos cinéticos.<sup>2</sup>

O forno aquecido transversalmente proporciona um ambiente livre de gradientes de temperatura, reduzindo efeitos de condensação do vapor atômico do analito nas partes frias do tubo.<sup>2</sup>

O aquecimento rápido durante a atomização permite uma geração uniforme do vapor atômico do analito, produzindo sinais transientes de forma reprodutível, conduzindo a uma melhora na precisão em função da estatística de integração do sinal analítico.<sup>2</sup>

Um modificador químico apropriado permite o uso de maiores temperaturas durante a etapa de pirólise (pois estabiliza termicamente o analito) ou torna a matriz mais volátil, possibilitando uma eliminação mais eficiente da mesma em ambos os casos.<sup>2</sup>

Um corretor de fundo eficiente é necessário para que se obtenha uma medida segura do sinal analítico, uma vez que a medida da absorção atômica está sempre correlacionada com a de fundo, e a eletrônica rápida permite o processamento eficiente dos sinais transientes.<sup>2</sup>

### 1.5.1. Modificadores químicos

Os modificadores químicos são definidos de acordo com as recomendações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada): “Com a finalidade de influenciar os processos que ocorrem no atomizador, reagentes chamados modificadores químicos podem ser adicionados, ajudando a reter o analito a temperaturas mais altas durante a pirólise, com a finalidade de remover concomitantes indesejáveis ou melhorar a atomização”.<sup>43</sup>

Em GF AAS, o termo “modificação química” se refere a um procedimento para reduzir/eliminar interferências de volatilização e na fase vapor. Um reagente (modificador) é adicionado em altas concentrações para obter uma alteração controlada e equalizar as propriedades físico-químicas do analito na amostra em relação à solução de calibração, com o objetivo de obter-se uma única forma química para o analito na amostra, que seja semelhante à que se encontra o mesmo na solução de calibração. O reagente, freqüentemente, serve para converter o analito para uma forma menos volátil, de tal forma que maiores temperaturas de pirólise possam ser utilizadas, e/ou converter os concomitantes para uma forma mais volátil, sendo que ambas ações servem para realizar uma separação mais efetiva do analito de seus concomitantes durante a medida. Sendo assim, a formação de compostos estáveis do analito ou dos concomitantes pode ser aumentada ou diminuída.<sup>2</sup>

Os elementos mais comumente empregados como modificadores químicos em GF AAS são do grupo da platina (PGMs), devido à sua alta eficiência e universalidade.<sup>44</sup> Elementos formadores de carvão (W, Mo, Ta, Nb) também são empregados como modificadores, usualmente em combinação com PGMs (W+Rh, W+Ir, entre outros).<sup>44</sup>

Um dos modificadores químicos mais utilizados é a mistura de nitrato de paládio com nitrato de magnésio (Pd-Mg), conhecido como modificador universal

por ser capaz de estabilizar um grande número de elementos em diferentes matrizes. Entretanto, uma das limitações do uso deste modificador é sua alta força de estabilização, que traz como consequência o uso de altas temperaturas de atomização e altos valores de massa característica, pois a perda do analito por difusão é mais acentuada quando altas temperaturas de atomização são empregadas.<sup>45</sup>

Schlemmer e Welz<sup>46</sup> fizeram uma lista de critérios para a seleção de um modificador ideal:

- i) Permitir temperaturas de pirólise mais altas;
- ii) o modificador deve estabilizar uma grande variedade de elementos, de modo a facilitar o estabelecimento de métodos que permitam a determinação simultânea de vários elementos na amostra;
- iii) o reagente deve estar disponível em alta pureza para prevenir altos valores de brancos;
- iv) o modificador, que é adicionado em excesso, não pode conter nenhum elemento que possa vir a ser determinado em nível de traço;
- v) o modificador não pode diminuir o tempo de vida do tubo de grafite e da plataforma;
- vi) o modificador pode apenas dar uma contribuição mínima para o sinal de fundo.

Devido às altas estabilidades térmicas dos elementos níquel e vanádio, determinações destes analitos por GF AAS, em geral, não são acompanhadas do uso de modificadores químicos. Porém, alguns exemplos da literatura utilizam modificadores sob a forma permanente para determinar níquel e vanádio em óleos e seus derivados, com o objetivo de aumentar o tempo de vida útil do tubo de grafite ou mesmo para aumentar a sensibilidade do método empregado para a quantificação destes elementos.<sup>47,48</sup>

## 1.6. Otimização multivariada dos parâmetros envolvidos

O planejamento para um experimento pode ser do tipo simultâneo, em que todos os experimentos são feitos antes da análise dos resultados, e do tipo seqüencial, em que o resultado do experimento anterior determina as condições a serem usadas no experimento seguinte. Um planejamento fatorial do tipo

seqüencial é executado quando se tem um conhecimento limitado sobre a região de domínio experimental. Este tipo de planejamento é utilizado para indicar uma direção em experimentos subseqüentes. Na otimização de procedimentos analíticos o objetivo principal é obter a máxima resposta para as variáveis que afetam o procedimento.<sup>49</sup> A otimização pode ser feita monitorando a influência de uma das variáveis por vez sobre a resposta experimental, denominada então otimização univariada. A principal desvantagem é o tempo gasto e a falta de interpretação acerca das interações entre a variável em estudo e as demais variáveis que afetam o procedimento, resultando numa otimização tediosa e até mesmo ineficiente. Técnicas envolvendo otimização multivariada estão sendo preferencialmente aplicadas em procedimentos analíticos por permitirem, entre outras vantagens, a otimização simultânea de todas as variáveis com menos experimentos, menos tempo e maior eficiência.

### **1.6.1. Planejamento fatorial simultâneo**

O planejamento fatorial completo é o planejamento simultâneo mais comum que pode ser aplicado para investigar as influências de todas as variáveis experimentais e os efeitos de interação entre elas sobre uma resposta analítica. Após obtenção dos resultados os valores ótimos para cada variável podem ser determinados. Num planejamento fatorial, cada variável é denominada de fator, e cada fator varia em dois níveis ou mais. Os planejamentos são, preferencialmente, estudados em dois níveis, porque a depender da quantidade de fatores, o número de experimentos é grande, e o planejamento torna-se ineficiente. O número de experimentos é calculado pela expressão  $n^k$ , onde  $n$  é o número de níveis a serem estudados e  $k$  o número de fatores. Como exemplo, um planejamento fatorial em dois níveis com três fatores terá um número de experimentos igual a  $2^3$  ou 8. Embora o planejamento fatorial completo não indique os valores ótimos para os fatores e conseqüentemente para as variáveis, ele é muito importante para a análise dos efeitos individuais e de interação. Uma desvantagem para a aplicação do planejamento fatorial completo é que o número de experimentos aumenta bastante com o aumento de fatores a serem avaliados.<sup>50</sup>

O número de experimentos pode ser reduzido sem que ocorra perda de informação pelo uso de um planejamento fatorial fracionário. Ainda que o número de experimento seja reduzido drasticamente, informações muito úteis são geradas. Uma aplicação bastante útil desse tipo de planejamento é o chamado teste de robustez. Esse teste é aplicado para validar métodos utilizados na rotina dos laboratórios. Define-se robustez como a capacidade para um procedimento analítico produzir resultados invariáveis quando sofrem pequenas modificações nas condições experimentais. O termo é relativamente recente e é uma característica para o método.<sup>51-53</sup>

### 1.6.2. Planejamento fatorial completo em dois níveis

Um planejamento fatorial em dois níveis é usado para estimar os efeitos principais e os efeitos das interações das variáveis em estudo sobre uma resposta analítica. Os níveis, superior e inferior, costumam ser denotados pelos sinais de (+) e (-), respectivamente. Pontos centrais, no qual todas as variáveis assumem valores médios, devem ser incluídos para evitar o risco da perda da relação não linear no meio do planejamento e para determinação do intervalo de confiança pelas repetições submetidas.<sup>54</sup> Este planejamento fatorial foi proposto em 1978 por G. E. Box,<sup>55</sup> e é utilizado como etapa preliminar em otimização de procedimentos analíticos para indicar se as variáveis envolvidas afetam ou não a resposta.

A avaliação é feita através de análise de variância (ANOVA),<sup>56-58</sup> que estima a significância dos efeitos principais e das interações entre as variáveis. O valor de  $p$  (probabilidade estatística), indica quando o efeito é estatisticamente significativo ( $p > 0,05$ ). Os efeitos principais e as interações das variáveis podem ser também avaliados analisando o diagrama de Pareto,<sup>59</sup> que se apresenta sob a forma de um gráfico de barras horizontais, correspondente aos valores absolutos dos efeitos estimados, cortado por uma linha vertical correspondente a um intervalo de confiança de 95%. Um efeito que excede esta linha de referência deve ser considerado como um efeito significativo sobre a resposta analítica. O efeito principal pode ser expresso como a diferença entre a resposta média no nível superior e a resposta média no nível inferior, podendo assumir valor positivo,

indicando aumento da resposta analítica quando há deslocamento do nível inferior para o superior, ou negativo, indicando diminuição para a resposta analítica quando há deslocamento do nível inferior para o superior.<sup>55</sup>

### 1.6.3. Estratégias para otimização de procedimentos analíticos

Os desenhos experimentais são modelos de planejamentos que podem ser aplicados para serem obtidas informações importantes em todo processo de otimização. Os desenhos experimentais são de dois tipos: desenhos seqüenciais e os desenhos simultâneos.

Os desenhos seqüenciais são usados pelo experimentador quando este não tem uma noção de qual região experimental poderá encontrar valores ótimos para as variáveis em estudo. Existem vários tipos de desenhos seqüenciais tais como; o método simplex,<sup>50,55-57,60</sup> o método da subida mais íngreme (steepest ascent)<sup>61,62</sup> e o plano evolucionário de otimização (EVOP).<sup>51,62</sup>

Nos desenhos simultâneos, a relação entre fatores e respostas é estudada combinando desenho experimental, construção do modelo matemático e investigando a relação por metodologia de superfície de resposta (RSM).<sup>49</sup> Os métodos mais utilizados para esse tipo de otimização incluem o desenho composto central,<sup>55-57,62</sup> desenho Box-Behnken<sup>60,62</sup> e desenho Doehlert.<sup>55,62</sup>

### 1.6.4. Desenho Doehlert

Este tipo de desenho foi introduzido por Doehlert<sup>63</sup> em 1970 e embora seja pouco conhecido tem sido bastante aplicado para otimização de procedimentos analíticos. As aplicações do desenho Doehlert em química analítica incluem otimização de procedimentos cromatográficos,<sup>64</sup> interpretação das interferências de atomização na determinação de molibdênio por espectrometria de absorção atômica eletrotérmica,<sup>65</sup> otimização de variáveis experimentais em espectrofotometria em fase sólida,<sup>66</sup> otimização de procedimentos para extração simultânea por solventes,<sup>67</sup> processo de extração usando microondas,<sup>68</sup> entre outras.

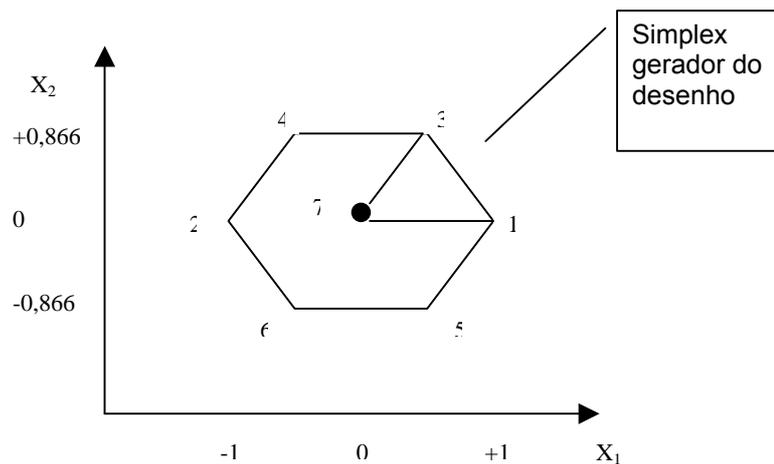
O desenho descreve uma distribuição uniforme dos pontos sobre um espaço experimental esférico com um número menor de experimentos em relação

ao desenho composto central.<sup>62</sup> Um “simplex” básico é utilizado para determinação dos demais pontos experimentais pelo seu movimento em torno do eixo central.

A matriz representada na Tabela 2 para duas variáveis e um ponto central é a responsável pela geração do desenho Doehlert apresentado na Figura 3 para duas variáveis, que consiste de um ponto central e seis pontos formando um hexágono.

**Tabela 2.** Matriz de Doehlert para duas variáveis e um ponto central.

Experimento	$X_1$	$X_2$
1	+1	0
2	-1	0
3	0,5	0,866
4	-0,5	0,866
5	0,5	-0,866
6	-0,5	-0,866
7	0	0



**Figura 3.** Desenho Doehlert para duas variáveis com um ponto central gerado pelo simplex.<sup>48,52</sup>

## 2. Proposta de Trabalho

O objetivo inicial deste trabalho foi o de desenvolver um procedimento de rotina para a determinação de níquel e vanádio em óleo cru com o mínimo de preparo da amostra, através de um procedimento de preparo da mesma sob a forma de uma emulsão de óleo-em-água com base na otimização multivariada dos parâmetros envolvidos na composição da emulsão.

Para a quantificação, GF AAS foi aplicada com o objetivo de superar o problema de diferentes sensibilidades para os vários compostos orgânicos de níquel e vanádio presentes no óleo cru. O emprego da espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS) foi avaliado para o desenvolvimento do método bem como a espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS), particularmente devido as maiores informações de diagnóstico disponíveis com esta última técnica, e sua superior capacidade de correção de fundo.

Após a identificação de perdas de até 50% de níquel e vanádio sob a forma de porfirinas voláteis em temperaturas de pirólise acima de 400 °C, o objetivo deste trabalho foi também o de procurar por soluções potenciais para superar este problema. O caminho óbvio foi o de procurar por um modificador químico eficiente, para ambos analitos.

### 3. Materias e Métodos

#### 3.1. Instrumentação

##### 3.1.1. Espectrometria de Absorção Atômica com Fonte de Linha (LS AAS)

Todas as medidas com LS AAS convencional foram realizadas em um trabalho paralelo por um grupo de colaboradores coordenados pela professora Maria Goreti Rodrigues Vale na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), usando de um espectrômetro de absorção atômica AAS 5EA (Analytik Jena, Jena, Alemanha) com corretor de fundo de lâmpada de deutério, equipado com um atomizador em tubo de grafite aquecido transversalmente. Uma lâmpada de cátodo oco NARVA (GLE, Berlim, Alemanha) foi utilizada como fonte de radiação para o níquel com uma corrente aplicada de 5,0 mA. A linha analítica em 232,0 nm foi empregada para todas as determinações com uma largura de banda espectral de 0,2 nm. Uma lâmpada de cátodo oco (FISHER, SCIENTIFIC, Inglaterra) foi utilizada como fonte de radiação para o vanádio com uma corrente aplicada de 4,5 mA. A linha analítica em 318,5 nm foi requerida para todas as determinações com uma largura de banda espectral de 0,8 nm. Todos os experimentos foram realizados com tubos de grafite contendo plataformas PIN integradas recobertos piroliticamente (Analytik Jena Part No. 407-A81.025). Um amostrador automático MPE 5 (Analytik Jena) introduziu as emulsões e soluções no forno de grafite. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi utilizado como gás de proteção e purga. A avaliação e quantificação do sinal foram feitas exclusivamente pela medida da absorvância integrada (área do pico). O programa de temperaturas otimizado empregado para todas as determinações com LS GF AAS é apresentado na Tabela 3. Um banho ultrassônico Unique-Torthon modelo USC-2850 (Torthon, São Paulo, Brasil) operando em frequências de  $37 \pm 3$  kHz, com controle de temperatura de até  $80 \pm 5$  °C, foi empregado no preparo das emulsões.

**Tabela 3.** Programa de temperaturas utilizado para as determinações de níquel e vanádio nos materiais de referência e nas amostras de óleo cru, preparadas sob a forma de emulsão utilizando LS GF AAS.<sup>69</sup>

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Permanência (s)	Fluxo de gás (L min <sup>-1</sup> )
Secagem 1	90	5	50	2,0
Secagem 2	270	5	20	2,0
Pirólise	1300	100	20	2,0
Auto-zero	1300	100	5	0
Atomização	2400 <sup>a</sup> , 2650 <sup>b</sup>	1500	5	0
Limpeza	2500	100	4	2,0

<sup>a</sup>Determinação de níquel; <sup>b</sup>Determinação de vanádio.

### 3.1.2. Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (HR-CS AAS)

Todas as medidas no espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) foram realizadas em um protótipo construído no ISAS (Instituto de Ciências Analíticas) em Berlim (Alemanha). O protótipo é baseado no modelo AAS Vario 6 (Analytik Jena AG, Alemanha), do qual todo o compartimento óptico incluindo detector e controles associados foram removidos e substituídos por um monocromador duplo (DEMON), similar ao descrito por Heitmann *et al.*<sup>40</sup> O DEMON consiste de um prisma pré-monocromador, responsável pela pré-dispersão da radiação proveniente da fonte para separação da ordem desta radiação e de um monocromador com rede de difração *echelle* para registrar simultaneamente pequenas seções do espectro altamente resolvido. Ambas unidades estão em um arranjo *Littrow* com distâncias focais de 300 e 400 mm, respectivamente, resultando em uma resolução espectral total de  $\lambda/\Delta\lambda \approx 140.000$ . Variações na largura da fenda intermediária permitem determinar o intervalo de comprimento de onda investigado. Uma lâmpada de arco curto de xenônio XBO 301 (GLE, Berlim, Alemanha) com potência nominal de 300 W e uma distância entre os eletrodos  $\leq 1$  mm, operando em modo *hot spot*, e emitindo radiação intensa particularmente na região do ultravioleta (UV), foi utilizada como fonte de radiação contínua. Um dispositivo de carga acoplada (CCD) S7031-0906 linear com 512x58 *pixels* com tamanho

individual de 24x24  $\mu\text{m}$  (Hamamatsu Photonics, Herrsching, Alemanha) sensível à radiação UV, onde todos os *pixels* são iluminados e lidos simultaneamente, foi utilizado como detector, operando de forma que a carga armazenada em cada um dos 58 *pixels* dispostos em uma coluna vertical seja transferida para um “armazenador”, que envia a carga total para o registrador. A resolução expressa como uma largura de banda espectral, é de 1,6 pm por *pixel* em 200 nm.

Em 232,003 nm, o comprimento de onda utilizado para níquel, a resolução foi de 1,8 pm por *pixel*, e uma largura de fenda intermediária de 230  $\mu\text{m}$  foi empregada, tornando possível a avaliação simultânea de 200 *pixels*, correspondendo a cerca de  $\pm 0,2$  nm de visualização ao redor do comprimento de onda analítico no *pixel* nº 250. As medidas foram realizadas somente pelo *pixel* central (nº 250) e pelo *pixel* central  $\pm 1$ , ou seja, sobre um intervalo espectral de cerca de 2 e 6 pm, respectivamente. As medidas para níquel foram também realizadas no comprimento de onda de 232,138 nm, uma linha secundária deste elemento que aparece juntamente com a linha principal no intervalo espectral selecionado, novamente utilizando o *pixel* central e o *pixel* central  $\pm 1$ .

Em 318,540 nm, o comprimento de onda empregado para vanádio, a resolução foi de 2,4 pm por *pixel*, e uma largura de fenda intermediária de 200  $\mu\text{m}$  foi utilizada, tornando possível a avaliação simultânea de 200 *pixels*, correspondendo a cerca de  $\pm 0,5$  nm de visualização ao redor do comprimento de onda analítico no *pixel* nº 250. A absorção do vanádio foi medida através do *pixel* central  $\pm 1$ , ou seja, sobre um intervalo espectral de cerca de 7 pm.

Todas as medidas para níquel e vanádio foram feitas com 400 varreduras por leitura, com um tempo de integração de 10 ms cada uma. O sistema também inclui uma estabilização ativa de comprimentos de onda através de linhas espectrais provenientes de uma lâmpada interna de neônio. O espectrômetro é controlado por um computador pessoal com processador Pentium III, 1000 MHz, utilizando um programa de aquisição de dados desenvolvido por Heitmann<sup>39</sup> no ISAS, em Berlim. O sistema permite a gravação de até 5000 varreduras subsequentes com um tempo mínimo de integração de 10 ms por varredura.

O atomizador em tubo de grafite e as partes de grafite são idênticas àquelas que foram utilizadas com o espectrômetro de absorção atômica com fonte de linha AAS 5. Um amostrador automático MPE 5 (Analytik Jena) introduziu

as emulsões e soluções no forno de grafite. Argônio com pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi empregado como gás de proteção e purga. A avaliação e quantificação do sinal foram feitas exclusivamente pela medida da absorvância integrada (área do pico). O programa de temperaturas do forno de grafite utilizado para todas as determinações com HR-CS GF AAS está apresentado na Tabela 4. Um banho ultra-sônico Unique-Torthon modelo USC-2850 (Torthon, São Paulo, Brasil) operando em frequências de  $37\pm 3$  kHz, com controle de temperatura de até  $80\pm 5$  °C, foi empregado no preparo das emulsões.

**Tabela 4.** Programa de temperaturas utilizado para as determinações de níquel e vanádio nos materiais de referência e nas amostras de óleo cru, preparadas sob a forma de emulsão utilizando HR-CS GF AAS.

Etapas	Temperatura (°C)	Rampa (°C s <sup>-1</sup> )	Permanência (s)	Fluxo de gás (L min <sup>-1</sup> )
Secagem 1	90	5	50	2,0
Secagem 2	270	5	20	2,0
Pirólise	variável	100	20	2,0
Auto-zero	variável	100	1	0
Atomização	2400 <sup>a</sup> , 2650 <sup>b</sup>	1500	5 <sup>a</sup> , 10 <sup>b</sup>	0
Limpeza	2500	100	4	2,0

<sup>a</sup>Determinação de níquel; <sup>b</sup>Determinação de vanádio.

### 3.2. Reagentes

No preparo de todas soluções foram utilizados reagentes de grau analítico. Ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) utilizado neste trabalho foi bidestilado abaixo de seu ponto de ebulição em um destilador de quartzo (Kürner Analysentechnik, Roseinhein, Alemanha). Água destilada e desionizada com uma resistividade específica de 18 MΩ cm, obtida pelo sistema de purificação de água Milli-Q (Millipore, Bedford, MA) foi utilizada no preparo dos padrões e das amostras. Todos os frascos foram descontaminados com ácido nítrico 30% v/v por pelo menos 24 horas e então foram enxaguados com água desionizada por pelo menos três vezes consecutivas antes de seu uso. A solução estoque de níquel preparada a partir do sal de níquel do ácido 2-etilexanóico em óleo mineral

(980-1020 mg Kg<sup>-1</sup>; d=0,86 kg L<sup>-1</sup>) adquirido da Merck. A solução estoque aquosa de níquel inorgânico foi preparada a partir do níquel metálico em pó adquirido da SPEX (Edison, NJ, U.S.A.). A solução estoque de vanádio organometálico em óleo mineral (1000±5 µg g<sup>-1</sup>; d= 0,86 kg L<sup>-1</sup>) foi adquirida da High Purity Standards (Charleston, SC, USA), e a solução estoque aquosa de vanádio foi preparada a partir de óxido de vanádio em pó adquirido da SPEX (Edson, NJ, U.S.A.). Os padrões de calibração foram preparados por diluições consecutivas da solução estoque de níquel e vanádio em óleo (padrões orgânicos) e em meio aquoso (padrões inorgânicos) em base de óleo mineral (BMOMS, High Purity Standards, Charleston, SC, USA) e foram preparados da mesma forma que as amostras, ou seja, diluição com solvente orgânico xileno ultrapuro (Merck) e preparação sob a forma de emulsão. O surfactante utilizado para a emulsificação foi o Triton X-100 (Union Carbide). Uma solução aquosa contendo 2 g L<sup>-1</sup> de nitrato de magnésio, e uma solução estoque de nitrato de paládio contendo 10,0±0,2 g L<sup>-1</sup> em 15% de ácido nítrico (ambos da Merck) foram utilizados como modificadores químicos em solução. Álcool etílico absoluto (Merck) com 99,8% de pureza foi utilizado para prevenir a formação de bolhas e espuma durante a secagem da emulsão no forno de grafite.

### 3.3. Materiais de referência e amostras

Os material NIST SRM 1634c, Elementos Traço em Óleo Combustível Residual (National Institute for Standards and Tecnology, NIST, Gaithersburg, MD, USA) e NIST RM 8505, vanádio em Óleo Cru, foram utilizados neste trabalho para verificar a exatidão do método proposto.

As amostras analisadas foram adquiridas de refinarias brasileiras e foram identificadas como: OB3 e OB4 (blendas de óleos crus de diferentes origens); OB2 (óleo cru da Bacia de Campos) e OB1 (óleo combustível pesado da mesma fonte), OB5, OB6, OB7, OB8 e OB9 são amostras de óleo cru provenientes da Bahia (Petrobrás), sendo que as três últimas citadas são amostras sólidas.

### 3.4. Emulsificação de óleo-em-água

Os padrões orgânicos ( $1,0 \text{ mg kg}^{-1}$ ) e inorgânicos ( $1,0 \text{ mg L}^{-1}$ ) de níquel e vanádio foram preparados pipetando volumes apropriados das soluções estoque para resultar em concentrações na faixa de  $25\text{-}200 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  e  $100\text{-}600 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$  para níquel e vanádio, respectivamente, em frascos volumétricos de 10 mL de vidro borossilicato contendo 1,0 mL de óleo mineral como base para a formação da emulsão e foram diluídos com 1,0 mL de xileno. Os frascos foram submersos em banho de ultra-som por 5 minutos à temperatura ambiente. Após a ultrassonificação, foram adicionados com uma micropipeta 100  $\mu\text{L}$  de Triton X-100, e o volume final completado com água desionizada. Os frascos foram agitados manualmente por 2 minutos e colocados novamente no banho ultrassônico por mais 5 minutos à temperatura ambiente, e após novamente agitados manualmente por 2 minutos. O branco foi preparado da mesma forma que os padrões.

Para as amostras e o material de referência NIST SRM 1634c, foram pesadas em triplicata diretamente nos balões volumétricos de 10 mL alíquotas contendo entre 0,02 e 2,0 g, e o mesmo procedimento descrito para os padrões foi seguido, porém sem a adição do óleo mineral. Para a determinação de vanádio no material NIST RM 8505, em virtude da alta concentração deste elemento, foram pesados em triplicata cerca de 0,05 g e a emulsão levada a um volume final de 50 mL da mesma forma que o outro material de referência e amostras de óleo cru.

A homogeneidade das emulsões foi mantida por agitação manual com ponteiros de polietileno aspiradas por um bulbo de borracha antes da emulsão ser pipetada pelo capilar do amostrador automático.

Para a calibração, foram introduzidos 10  $\mu\text{L}$  dos padrões no tubo de grafite. Um volume de 5  $\mu\text{L}$  de etanol foi pipetado na mesma etapa que a emulsão, porém antes desta, e introduzido juntamente com a emulsão no tubo de grafite para evitar a formação de espuma e bolhas durante a secagem, que poderia acarretar em espalhamento da emulsão no interior do tubo de grafite.

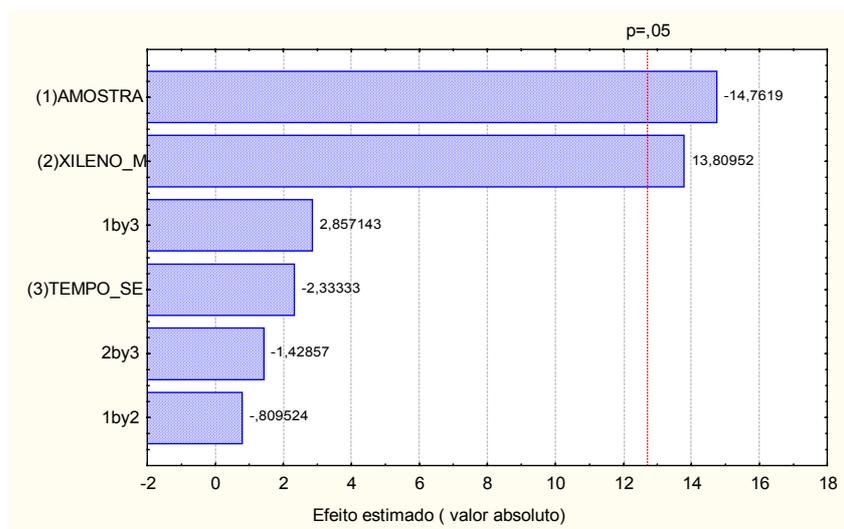
## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Otimização multivariada da composição da emulsão de óleo-em-água

A composição da emulsão de óleo-em-água foi estabelecida empregando técnicas de otimização multivariada. Para diminuir o número de fatores, e conseqüentemente o número de experimentos, o volume de Triton X-100 utilizado no preparo da emulsão foi otimizado univariadamente, com níveis que variaram entre 50 – 200  $\mu\text{L}$  com incrementos de 50  $\mu\text{L}$ . A resposta obtida demonstrou que o volume de surfactante utilizado não apresentou significância sobre o sinal analítico no intervalo estudado. Sendo assim, um volume de 100  $\mu\text{L}$  de Triton X-100 foi adotado para ser utilizado como agente surfactante e promover a formação da emulsão de óleo-em-água.

Um planejamento fatorial ou diagrama de Pareto para verificar quais variáveis têm ou não significância na composição da emulsão foi feito para três fatores em dois níveis. Os níveis variaram entre 0,5 – 1,5 g, 0,5 – 2,0 mL e 5 – 10 min para os fatores massa de amostra (material de referência SRM 1634c), volume de xileno e tempo de ultrassonificação da emulsão, respectivamente.

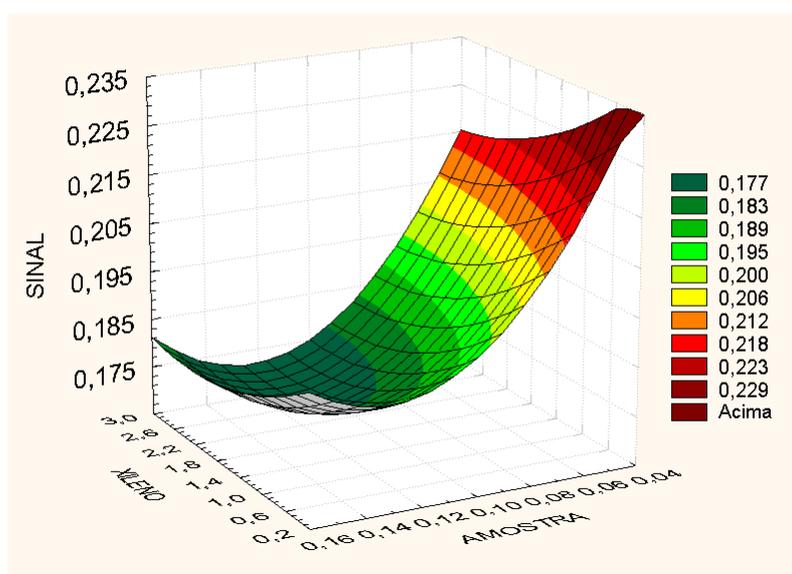
A Figura 4 apresenta o diagrama de Pareto obtido para o planejamento fatorial.



**Figura 4.** Diagrama de Pareto para os fatores (1) massa de amostra, (2) volume de xileno e (3) tempo de ultrassonificação empregados no preparo da emulsão de óleo-em-água, obtidos com um volume fixo de 100  $\mu\text{L}$  de Triton X-100.

A linha vertical pontilhada em vermelho apresentada na Figura 4 é conhecida como linha de referência. Efeitos que excedem esta linha de referência devem ser considerados como significativos sobre a resposta analítica e tidos como significativos para a composição da emulsão, com um intervalo de confiança de 95% ( $p > 0,05$ ). Sendo assim, os fatores que apresentaram significância para a composição da emulsão foram: massa de amostra, com um efeito estimado negativo, ou seja, quanto menor a massa de amostra, melhor a resposta obtida dentro do intervalo estudado; e volume de xileno, com um efeito estimado positivo, ou seja, quanto maior o volume de xileno, melhor a resposta obtida dentro do intervalo estudado. O fator tempo de ultrassonificação da emulsão e todas as interações entre os fatores presentes neste planejamento apresentaram-se como sendo não significativos no preparo da emulsão com um intervalo de confiança de 95%.

De posse das informações fornecidas pelo diagrama de Pareto, foi construída uma matriz Doehlert para a otimização multivariada destes fatores tidos como significativos empregados na composição da emulsão, com níveis variando entre 0,05 – 0,15 g e 1,0 – 2,5 mL para os fatores massa de amostra (material de referência SRM 1634c) e volume de xileno, respectivamente. A Figura 5 apresenta a superfície Doehlert gerada por este estudo.

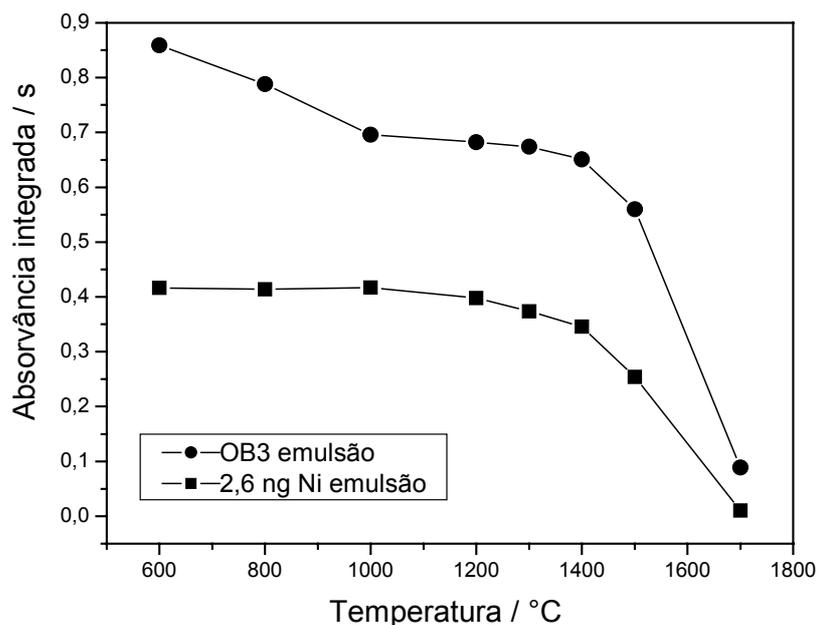


**Figura 5.** Superfície Doehlert gerada para os fatores massa de amostra e volume de xileno empregados no preparo da emulsão, obtida com um volume fixo de 100  $\mu\text{L}$  de Triton X-100 como surfactante. O sinal analítico foi normalizado para uma massa de 0,1 g de amostra em 10 mL de volume final.

A superfície Doehlert obtida para otimizar a massa de óleo cru e o volume de xileno a serem empregados no preparo da amostra sob a forma de uma emulsão de óleo-em-água apresentou uma área de máxima resposta analítica na região de 0,05 g de óleo cru e 1,0 mL de xileno. Estes valores foram então adotados como ótimos para o preparo das amostras sob a forma de emulsões.

#### **4.2. Investigação utilizando LS GF AAS**

O principal objetivo das investigações utilizando a técnica de LS GF AAS foi o desenvolvimento de metodologias analíticas que possam ser aplicadas rotineiramente na determinação de Ni e V em amostras de óleo cru e derivados. Estas investigações, realizadas em paralelo por um grupo de colaboradores coordenados pela professora Maria Goreti Rodrigues Vale, na Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), com as mesmas amostras e métodos de preparo das emulsões de óleo-em-água, apresentaram resultados incomuns em relação à curva de pirólise para o níquel na amostra de óleo cru OB3. Na curva de pirólise para a amostra em questão, sem o uso de modificador químico, pode ser identificado um aumento nos valores de absorvância integrada em função da diminuição da temperatura de pirólise de 1000 para 600 °C, enquanto que para o padrão inorgânico de níquel, os valores de absorvância integrada permaneceram sem variação em função da diminuição da temperatura de pirólise, conforme apresentado na Figura 6.<sup>69</sup>



**Figura 6.** Curvas de pirólise obtidas por LS GF AAS para o óleo cru OB3 e para o padrão inorgânico de níquel, com temperatura de atomização de 2400 °C.<sup>69</sup>

Em princípio desconfiou-se de uma correção errônea do fundo, devido às limitações dos corretores de fundo com lâmpada de deutério, que poderia ter levado ao aumento da absorvância integrada com a diminuição da temperatura de pirólise apresentado na Figura 6. Em função da limitação do sistema de correção de fundo, temperaturas de pirólise abaixo de 600 °C e o aumento no sinal analítico de causa ainda desconhecida não puderam ser investigadas usando a LS AAS. Decidiu-se então, investigar este aumento do sinal analítico através da HR-CS AAS, particularmente devido a maior disponibilidade de informações oferecidas e a superior capacidade de correção de fundo desta técnica.

### 4.3. Investigações utilizando HR-CS GF AAS

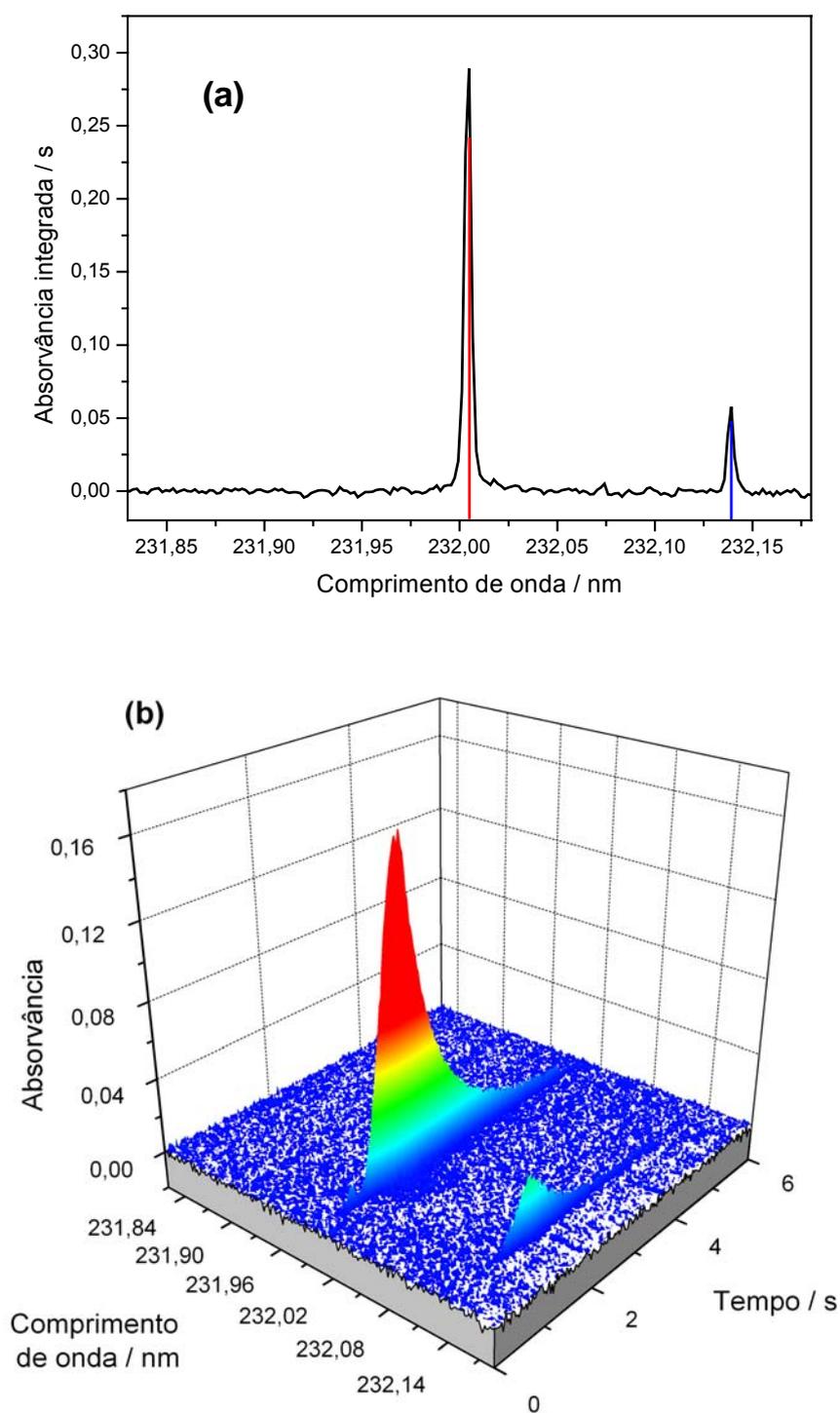
#### 4.3.1. Determinação de níquel em óleo cru

A primeira investigação com HR-CS GF AAS foi realizada com uma temperatura de pirólise de 600 °C, onde os valores de absorvância integrada para as amostras de óleo cru foram superiores quando a LS GF AAS foi utilizada. O objetivo foi o de identificar qualquer fenômeno de absorção de fundo que pudesse ter causado o efeito de aumento no sinal analítico em função da diminuição da

temperatura de pirólise. A absorvância integrada em função do comprimento de onda e a absorvância em função do comprimento de onda e do tempo obtidas por HR-CS GF AAS para o óleo cru OB2 são apresentadas na Figura 7a e 7b, respectivamente. No espectro apresentado na Figura 7(a), uma segunda linha analítica do níquel (marcada por uma linha azul) de menor sensibilidade que a primária aparece em 232,138 nm. Esta linha obviamente não causa nenhuma interferência em LS AAS convencional, entretanto, contribui para a não-linearidade da curva de calibração se a mesma não é excluída pela fenda de saída do monocromador, devido ao aumento da radiação espúria que atingiria o detector.

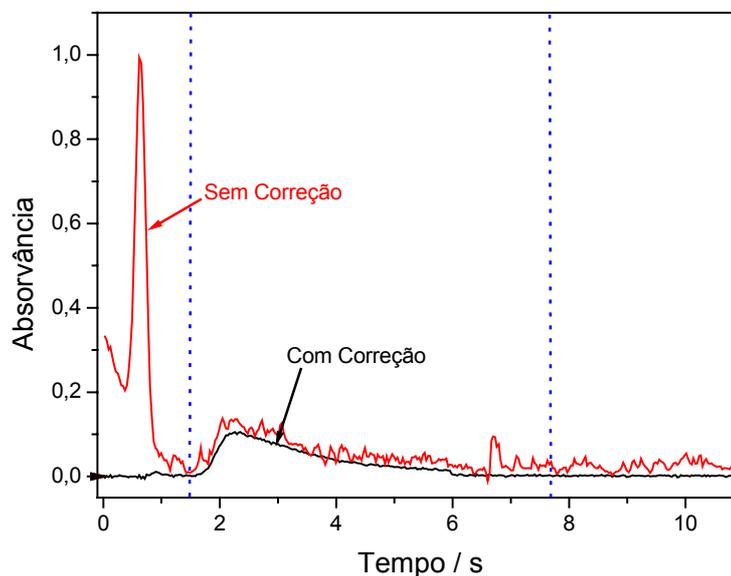
Em HR-CS AAS, a linha em 232,138 nm pode ser utilizada como uma linha alternativa para a determinação de altas concentrações de níquel, que poderiam estar fora da faixa linear na linha analítica mais sensível. De qualquer forma, como esta linha está na faixa espectral que foi monitorada, a absorvância integrada nas duas linhas podem ser gravadas simultaneamente, permitindo avaliar a melhor condição de medida após a leitura. Desta forma, não seria necessário fazer outra determinação se o conteúdo de níquel na amostra estiver fora da faixa linear de calibração da linha analítica mais sensível.

A Figura 7(b) oferece a visualização do ambiente espectral em alta resolução na vizinhança da linha analítica em 232,003 nm, e permite afirmar que não está ocorrendo nenhum evento espectral, como absorção de fundo estruturado, de forma que possa prejudicar a medida analítica obtida por LS AAS ou HR-CS AAS.



**Figura 7.** Sinais de absorvância para o níquel na amostra OB2, obtidos por HR-CS GF AAS nas vizinhanças da linha analítica em 232,003 nm, com temperaturas de pirólise e atomização de 600 °C e 2400 °C, respectivamente. (a) absorvância integrada em função do comprimento de onda e (b) absorvância em função do comprimento de onda e tempo.

A Figura 8 apresenta o sinal transiente para a amostra OB4 com e sem a correção automática para eventos contínuos utilizando uma temperatura de pirólise de 600 °C.



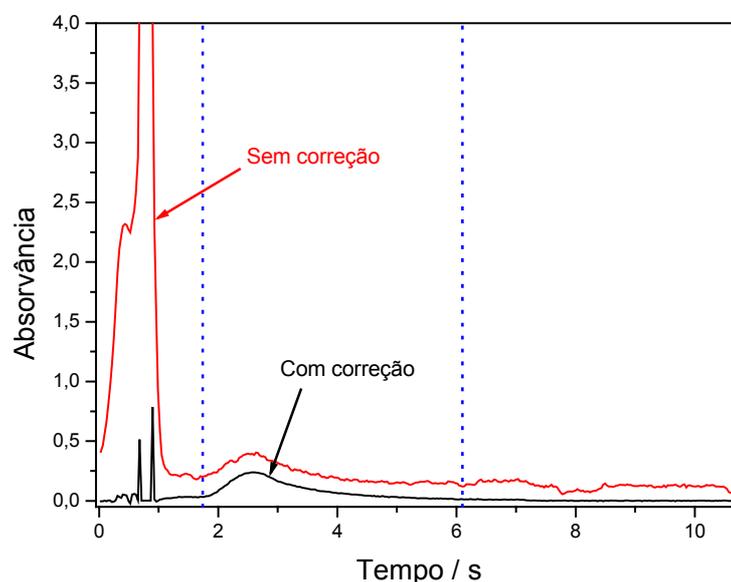
**Figura 8.** Sinal transiente obtido para o níquel no óleo cru OB4 por HR-CS GF AAS utilizando o *pixel* central em 232,003 nm, com temperaturas de pirólise e atomização de 600 °C e 2400 °C, respectivamente. Linha em preto: sinal com correção automática para eventos contínuos. Linha em vermelho: sinal sem correção automática para eventos contínuos. Linhas azuis pontilhadas: limites de integração do sinal analítico em função do tempo.

Vale ressaltar que embora as Figuras 6, 7 e 8 refiram-se às diferentes amostras OB3, OB2 e OB4, respectivamente, a maioria das amostras apresentaram comportamentos “similares”, ou seja, uma diminuição do sinal analítico em função do aumento da temperatura de pirólise.

Com a temperatura de pirólise de 600 °C, existe uma absorção de fundo de  $A \approx 1$  que varia rapidamente com o tempo precedendo o sinal analítico, que pode ser visualizada na Figura 8 pela linha em vermelho (sem correção automática para eventos contínuos). Esta absorção de fundo foi corrigida sem problemas com a HR-CS AAS, de acordo com o sinal analítico representado pela linha em preto (com correção automática para eventos contínuos), mas que poderia ter causado o aumento no sinal de absorvância integrada na curva de pirólise obtida pela LS AAS com corretor de fundo de deutério. Entretanto, maiores investigações demonstraram que o valor obtido para a absorvância integrada sob estas

condições utilizando HR-CS AAS aumenta de forma similar ao aumento obtido com LS AAS, embora a técnica de HR-CS AAS obviamente não tenha problemas relacionados com a correção de fundo.

Com o objetivo de esclarecer melhor este fenômeno, foram investigadas temperaturas de pirólise mais baixas, como as de 500 e 400 °C, para penetrar na faixa de temperatura de pirólise que tem sido inacessível para LS AAS com corretor de fundo de deutério. A Figura 9 apresenta a absorvância em função do tempo para o níquel na amostra de óleo cru OB3 utilizando uma temperatura de pirólise de 400 °C.



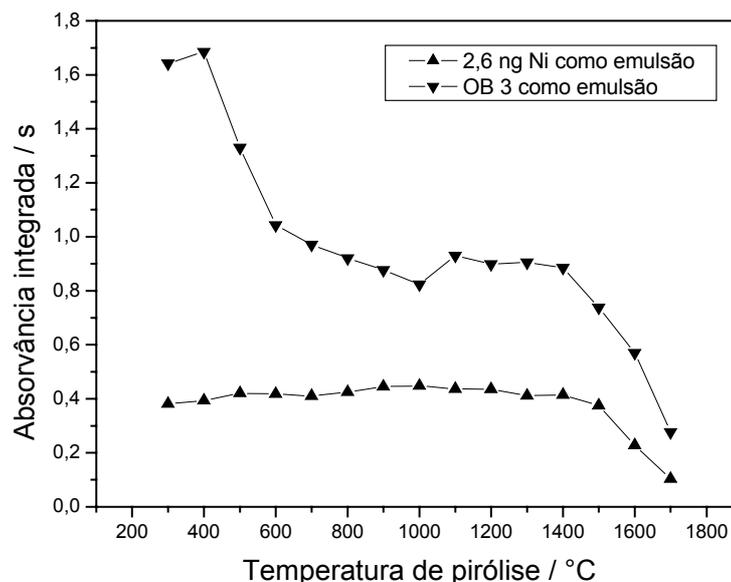
**Figura 9.** Sinal transiente obtido para o níquel no óleo cru OB3 por HR-CS GF AAS, utilizando o *pixel* central em 232,003 nm com temperaturas de pirólise e atomização de 400 °C e 2400 °C, respectivamente. Linha em preto: sinal com correção automática para eventos contínuos. Linha em vermelho: sinal sem correção automática para eventos contínuos. Linhas azuis pontilhadas: limites de integração do sinal analítico em função do tempo.

A absorção de fundo sob estas condições atinge valores acima de  $A \approx 4$ , que implica que somente 0,01% da radiação inicial chegou ao detector. Este valor de absorção de fundo está acima da capacidade qualquer sistema de correção de fundo, particularmente porque a absorção varia rapidamente com o tempo. Na HR-CS AAS, esta absorção de fundo causou um significativo ruído na linha base, pois praticamente não havia mais radiação chegando ao detector, ainda assim foi possível corrigir este fundo, pois a medida da absorção de fundo e da atômica em

HR-CS AAS são realmente simultâneas, superando todos os problemas associados com a rápida medida seqüencial utilizada em espectrômetros de absorção atômica convencionais (LS AAS).<sup>70</sup>

Embora não seja diretamente relacionado com a HR-CS AAS, o *software* do instrumento permite realizar uma seleção da integração do sinal com um tempo mínimo de 10 ms, e esta seleção pode ser feita após a medida analítica, tornando possível a eliminação de qualquer evento espectral que não esteja diretamente em sobreposição com a absorção atômica no tempo. Desta forma, foi possível fazer uma determinação quantitativa do conteúdo de níquel na amostra analisada, porque o intervalo de tempo para a integração do sinal analítico pode ser selecionado cuidadosamente após a determinação, com o objetivo de superar qualquer distorção proveniente da absorção do fundo. Isto é válido também para temperaturas de pirólise abaixo de 300 °C, e sob estas condições a absorção de fundo chegou a valores de até  $A \approx 5$ . O sinal de absorção de fundo para a amostra OB4 atingiu valores de somente  $A \approx 2$  quando uma temperatura de pirólise de 400 °C foi utilizada, ou seja, está dentro da faixa de correção potencial com corretor de fundo baseado no efeito Zeeman. Entretanto, quando uma temperatura de pirólise de 300 °C foi utilizada, este limite foi excedido.

Mesmo com a eficiente correção de fundo em HR-CS AAS, os aumentos na absorvância integrada em função da diminuição da temperatura de pirólise continuaram ocorrendo para a amostra estudada, e para continuar as investigações foram construídas curvas de pirólise utilizando a HR-CS GF AAS para a amostra OB3 e para o padrão inorgânico de 260  $\mu\text{g L}^{-1}$  de níquel (2,6 ng de níquel inseridos no forno), e as curvas obtidas são apresentadas na Figura 10.



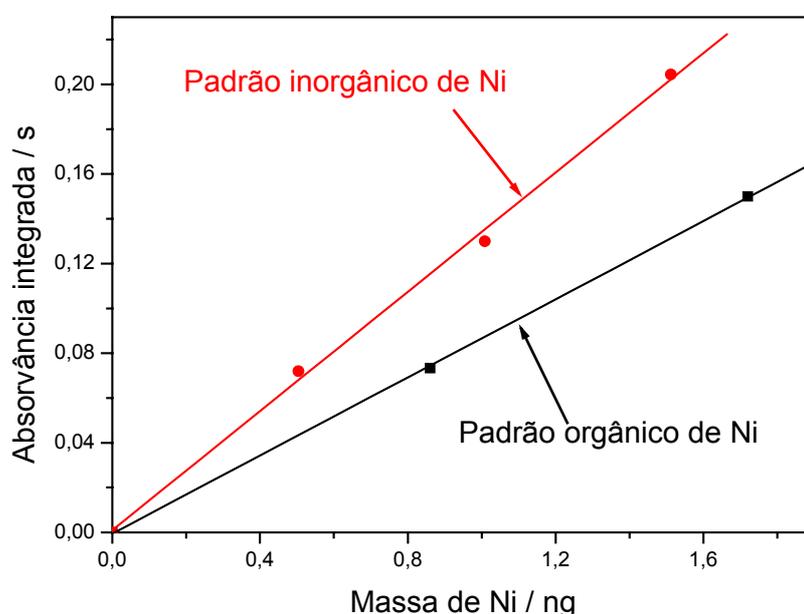
**Figura 10.** Curva de pirólise para o níquel na amostra OB3 e para o padrão inorgânico de  $260 \mu\text{g L}^{-1}$  (2,6 ng inseridos no forno) obtidas por HR-CS GF AAS, com temperatura de atomização de  $2400 \text{ }^\circ\text{C}$  e absorvância integrada medida no *pixel* central  $\pm 1$ .

A curva exibe um comportamento interessante para a amostra OB3, indicando que uma parte significativa do níquel no óleo cru foi aparentemente perdida em temperaturas superiores a  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto o restante do analito permaneceu estável até  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ . A origem deste fenômeno decorre da existência de no mínimo dois compostos ou tipos de compostos orgânicos de níquel, significativamente diferentes entre si, na amostra de óleo cru investigada. Obviamente, este comportamento não foi observado no padrão inorgânico, uma vez que este contém somente uma espécie de níquel.

Uma investigação detalhada da natureza específica destas duas espécies de compostos de níquel ultrapassa os objetivos deste trabalho. Entretanto, é bem documentado na literatura que níquel existe em uma variedade de compostos organometálicos em óleo cru, particularmente sob a forma de porfirinas de níquel não-polares e não-porfirinas polares.<sup>5</sup> Márquez *et al.*,<sup>6</sup> por exemplo, demonstraram a existência de porfirinas voláteis de níquel de baixo peso molecular, e demonstraram que cerca de 30% do níquel poderia ser volatilizado por sublimação em vácuo já em temperaturas entre  $90\text{-}120 \text{ }^\circ\text{C}$ , e até 50% em temperaturas acima de  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente. Desta forma, estudos futuros podem demonstrar que a GF AAS pode ser utilizada para investigações de

diferenciação entre grupos de compostos, como os porfirínicos e não-porfirínicos, e então ser utilizada para análises de especiação.

Após a identificação de perdas de níquel em temperaturas superiores a 400 °C, foram realizadas determinações deste analito no material de referência e nas amostras de óleo cru. Entretanto, antes da realização destas determinações, foram comparadas as sensibilidades dos padrões de calibração de níquel preparados sob a forma de emulsão a partir do sal de níquel do ácido 2-etilexanóico em óleo mineral e a partir da solução aquosa de níquel preparada a partir do pó metálico do metal. A Figura 11 apresenta as curvas de calibração obtidas por HR-CS GF AAS para estes dois padrões utilizando uma temperatura de pirólise de 400 °C.



**Figura 11.** Curvas de calibração obtidas para o níquel por HR-CS GF AAS na linha analítica de 232,003 nm, utilizando somente o *pixel* central, com temperaturas de pirólise e atomização de 400 °C e 2400 °C, respectivamente. Linha em vermelho: padrão inorgânico de calibração preparado a partir do níquel metálico. Linha em preto: padrão orgânico de calibração preparado a partir do sal de níquel do ácido 2-etilexanóico.

As inclinações, medidas somente com o *pixel* central para as curvas de calibração com padrões orgânicos e inorgânicos foram de 0,087 e 0,133 s ng<sup>-1</sup>, respectivamente. Após a observação da diferença de sensibilidade entre os padrões orgânicos e inorgânicos de níquel, os mesmos foram aplicados na calibração do instrumento de HR-CS GF AAS para determinar a concentração de

níquel no material de referência SRM 1634c. O valor obtido para o conteúdo deste elemento no material de referência, utilizando padrões orgânicos para a calibração do instrumento, situou-se acima do valor certificado e do valor obtido com a calibração empregando padrões inorgânicos, sendo que este último esteve em concordância com o valor certificado de níquel no material de referência supracitado. O instrumento foi então calibrado com padrões inorgânicos de níquel sob a forma de emulsão para realizar a determinação deste elemento em óleo cru.

As Tabelas 5a e 5b apresentam os resultados obtidos por HR-CS GF AAS para estas determinações, com temperaturas de pirólise de 400 °C e 1300 °C, respectivamente. Em ambos os casos os resultados foram obtidos na linha analítica primária em 232,003 nm e na linha analítica secundária em 232,138 nm, utilizando o *pixel* central e o *pixel* central  $\pm 1$ .

**Tabela 5a.** Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos por HR-CS GF AAS utilizando o *pixel* central (CP) e *pixel* central  $\pm 1$  (CP $\pm 1$ ) para a determinação de níquel em óleos crus e no material de referência SRM ( $n=3$ , 95% de confiança), utilizando uma temperatura de pirólise de 400 °C.

Comprimento de onda	232,003 nm		232,138 nm		
	Amostra	CP	CP $\pm 1$	CP	CP $\pm 1$
SRM 1634c*		17,0 $\pm$ 0,1	16,8 $\pm$ 0,1	17,4 $\pm$ 0,3	17,4 $\pm$ 0,4
OB1		3,22 $\pm$ 0,05	3,16 $\pm$ 0,07	2,99 $\pm$ 0,25	3,08 $\pm$ 0,54
OB2		23,9 $\pm$ 1,4	23,6 $\pm$ 1,40	27,1 $\pm$ 0,34	27,2 $\pm$ 0,16
OB3		4,99 $\pm$ 0,05	4,91 $\pm$ 0,09	5,24 $\pm$ 0,04	5,29 $\pm$ 0,17
OB4		1,32 $\pm$ 0,01	1,30 $\pm$ 0,01	1,24 $\pm$ 0,04	1,22 $\pm$ 0,07

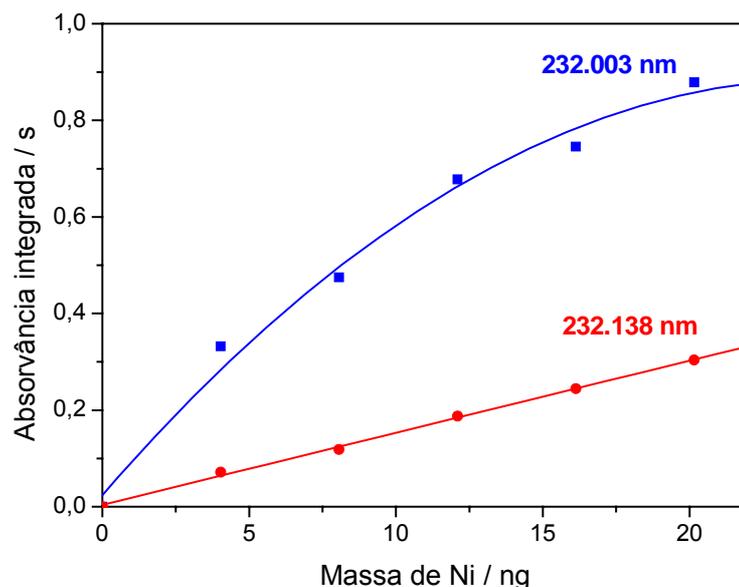
\*valor certificado para a concentração de níquel: 17,50  $\pm$  0,21  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

**Tabela 5b:** Resultados ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) obtidos por HR-CS GF AAS utilizando o *pixel* central (CP) e *pixel* central  $\pm 1$  (CP $\pm 1$ ) para a determinação de níquel em óleos crus e no material de referência SRM (n=3, 95% de confiança), utilizando uma temperatura de pirólise de 1300 °C.

Comprimento de onda		232,003 nm		232,138 nm	
Amostra	CP	CP $\pm 1$	CP	CP $\pm 1$	
SRM 1634c*	14,9 $\pm$ 0,6	14,7 $\pm$ 0,5	14,4 $\pm$ 0,6	15,7 $\pm$ 0,4	
OB1	2,13 $\pm$ 0,13	2,12 $\pm$ 0,12	2,13 $\pm$ 0,08	2,33 $\pm$ 0,23	
OB2	17,1 $\pm$ 1,1	17,1 $\pm$ 0,8	18,1 $\pm$ 1,2	18,5 $\pm$ 0,8	
OB3	2,79 $\pm$ 0,08	2,72 $\pm$ 0,08	2,88 $\pm$ 0,07	2,88 $\pm$ 0,11	
OB4	0,64 $\pm$ 0,01	0,62 $\pm$ 0,01	0,70 $\pm$ 0,04	0,71 $\pm$ 0,04	

\*valor certificado para a concentração de níquel: 17,50  $\pm$  0,21  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

De acordo com as Tabelas 5a e 5b, não existe diferença significativa para os resultados ou precisão obtidos com o *pixel* central ou *pixel* central  $\pm 1$ , quando a primeira linha analítica em 232,003 nm foi utilizada. Como esperado, uma melhor precisão foi obtida para baixas concentrações de níquel utilizando-se a primeira linha analítica, entretanto uma melhora na precisão foi observada para a amostra com maior concentração de níquel quando a segunda linha analítica em 232,138 nm foi utilizada para a determinação. Pode-se observar que existe uma clara tendência de se obter resultados mais altos de concentrações de níquel nas amostras com maior quantidade deste analito quando estas são analisadas utilizando-se a linha analítica secundária. Foi observado, também, que os melhores resultados para o material SRM, que tem uma alta concentração de níquel, foram obtidos utilizando a linha analítica secundária. Este comportamento demonstra a vantagem da utilização de linhas menos sensíveis para a determinação de altas concentrações de analito com o objetivo de superar problemas associados com a não-linearidade de curvas de calibração, de acordo com o exemplo apresentado na Figura 12.



**Figura 12.** Curvas de calibração utilizando padrões aquosos de níquel obtidas por HR-CS GF AAS, com temperaturas de pirólise e atomização de 400 °C e 2400 °C, respectivamente. Linha em azul: linha analítica primária mais sensível em 232,003 nm. Linha em vermelho: linha analítica secundária menos sensível em 232,138 nm.

Entretanto, a característica mais importante evidenciada nas Tabelas 5a e 5b é a de que existe uma diferença nos resultados obtidos para a concentração de níquel nas amostras e no material SRM, quando temperaturas de pirólise de 400 °C foram utilizadas em relação à de 1300 °C. A diferença está, obviamente, relacionada às perdas de espécies voláteis de níquel em temperaturas superiores a 400 °C. Desta forma, o conteúdo total de níquel em óleos crus somente pode ser determinado utilizando-se temperaturas de pirólise que não sejam maiores que 400 °C, o que não é possível de ser realizado com LS AAS convencional utilizando corretor de fundo com arco de deutério devido à excessiva absorção de fundo causada pela matriz do óleo sob estas condições. Os resultados obtidos no trabalho realizado em paralelo pelo grupo da UFRGS, utilizando LS GF AAS, apresentam uma razoável concordância com os resultados apresentados na Tabela 5b, ou seja, com uma temperatura de pirólise de 1300 °C.<sup>69</sup>

No estudo da determinação da razão entre a concentração de níquel “estável” e “volátil”, foram incluídas cinco novas amostra de óleo cru, denominadas OB5, OB6, OB7, OB8 e OB9. A concentração de níquel total ( $Ni_t$ ), determinada com uma temperatura de pirólise de 400 °C, subtraída da

concentração de níquel “estável” ( $Ni_e$ ), determinada com uma temperatura de pirólise de 1300 °C, resulta na concentração de níquel “volátil” ( $Ni_v$ ), de acordo com a igualdade  $Ni_v = Ni_t - Ni_e$ . Os resultados obtidos para esta razão, nas várias amostras e no material SRM investigados neste trabalho, são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 6.** Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de níquel total ( $Ni_t$ ) determinada à  $T_p=400$  °C, “estável” ( $Ni_e$ ) determinada à  $T_p=1300$  °C e percentual de níquel “volátil” ( $Ni_v$ ), obtido por diferença ( $Ni_v = 100[Ni_t - Ni_e]/Ni_t$ ) nas amostras de óleo cru e no material SRM 1634c. Valor certificado de níquel no material SRM 1634c -  $17,50 \pm 0,21 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Amostras	$Ni_t$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )*	$Ni_e$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )*	( $Ni_t - Ni_e$ ) (%)
SRM 1634c	17,4	15,0	14
OB1	3,19	2,13	33
OB2	27,2	18,3	33
OB3	5,26	2,88	45
OB4	1,31	0,63	52
OB5	31,4	25,2	20
OB6	29,3	21,9	25
OB7	1,83	1,79	2
OB8	44,1	41,9	5
OB9	<LOQ <sup>o</sup>	<LOQ <sup>o</sup>	n.d.**

\*Os resultados não apresentam os intervalos de concentração porque foram determinados em somente um ensaio da amostra, com três leituras da mesma;

\*\*n.d. não determinado;

<sup>o</sup>LOQ=limite de quantificação= $0,009 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Com base nos valores apresentados na Tabela 6, pode-se verificar que cerca de 50% do níquel presente nas blendas de óleo cru OB3 e OB4 se apresenta sob a forma volátil, apresentando boa concordância com os resultados de Márques et al.<sup>6</sup> Também é interessante notar que a porcentagem de níquel volátil no óleo cru OB2 é transferida sem alteração para a fração de óleo combustível pesado OB1 de mesma origem que o óleo cru OB2.

As amostras OB5 e OB6 apresentaram 20 e 25%, respectivamente, de níquel volátil. A concentração de níquel na amostra de óleo cru OB9 situou-se abaixo do limite de quantificação (LOQ) obtido para este elemento, com base em

uma emulsão de 0,5 g do óleo cru em 10 mL de volume final, e as outras amostras sólidas de óleo cru OB7 e OB8 apresentaram 2 e 5%, respectivamente, de níquel volátil, as menores porcentagens deste analito sob a forma volátil entre as amostras investigadas.

#### 4.3.2. Parâmetros de mérito

As equações de regressão linear para as funções de calibração, os coeficientes de correlação linear e as massas características obtidas com temperaturas de pirólise de 400 e 1300 °C, em 232,003 e 232,138 nm, medidas somente no *pixel* central (CP) e no *pixel* central  $\pm 1$  (CP $\pm 1$ ), respectivamente, estão apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7.** Equações de regressão linear, coeficientes de correlação (R) e massas características ( $m_0$ ) obtidas para a determinação de níquel sob diferentes condições experimentais, utilizando HR-CS GF AAS medidas somente no *pixel* central (CP) e no *pixel* central  $\pm 1$  (CP $\pm 1$ ), respectivamente.

Comprimento de onda (nm)	<i>Pixel</i>	T <sub>pirólise</sub> (°C)	Equação de regressão linear	R	$m_0$ (pg)
232,003	CP	400	$A = 0,01193 + 0,07495m$	0,9979	56
	CP $\pm 1$		$A = 0,02945 + 0,1572m$	0,9983	27
232,138	CP		$A = 0,002610 + 0,01402m$	0,9917	291
	CP $\pm 1$		$A = 0,01280 + 0,02874m$	0,9892	136
232,003	CP	1300	$A = 0,00012 + 0,07201m$	0,9981	60
	CP $\pm 1$		$A = 0,01032 + 0,1522m$	0,9977	28
232,138	CP		$A = -0,0019 + 0,01497m$	0,9944	292
	CP $\pm 1$		$A = -0,0021 + 0,03112m$	0,9961	139

Em contraste com as amostras investigadas neste trabalho, não existe diferença significativa de comportamento nas soluções de calibração utilizando temperaturas de pirólise de 400 ou 1300 °C. A sensibilidade para o níquel aumenta por um fator de dois quando o *pixel* central  $\pm 1$  é utilizado para a avaliação, comparado com somente o *pixel* central, e a sensibilidade na segunda linha em 232,138 nm é menor por um fator de cinco em relação à obtida com a linha analítica primária. Isto significa que a faixa linear de trabalho é aumentada

em uma ordem de grandeza quando se utilizam as duas linhas, e todas estas informações são obtidas simultaneamente em uma única medida.

O melhor valor de massa característica de  $m_0=27$  pg obtido com linha analítica primária utilizando o *pixel* central  $\pm 1$  é, por um fator de duas vezes, inferior em relação aos valores publicados para este elemento,<sup>35</sup> entretanto é melhor que o valor de  $m_0=33$  pg, obtido pelo trabalho em paralelo realizado na UFRGS para a mesma emulsão de óleo-em-água, utilizando LS GF AAS convencional com o mesmo tipo de atomizador.<sup>69</sup>

O limite de detecção (LOD), expresso como três vezes o desvio padrão do branco ( $n=10$ ) dividido pela inclinação da curva de calibração, foi determinado como sendo 0,06 ng, correspondendo a uma concentração de níquel no óleo de  $0,003 \mu\text{g g}^{-1}$ , baseado numa concentração de 2 g de óleo em 10 mL de emulsão.

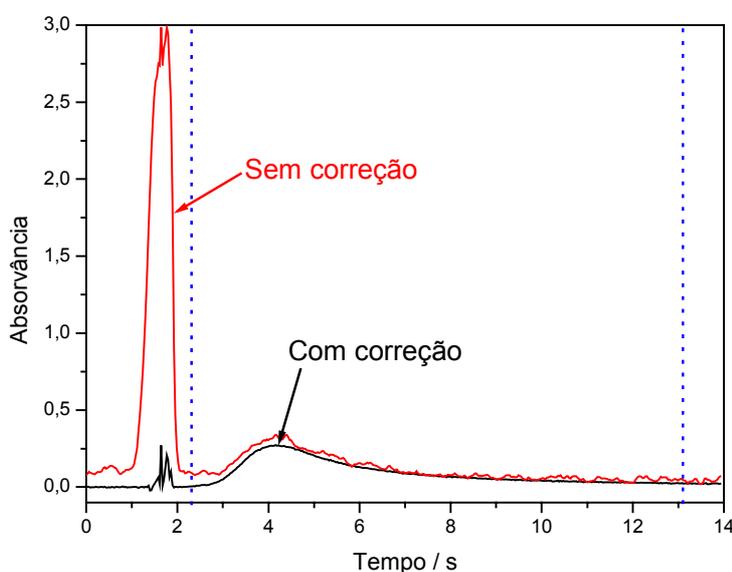
O limite de quantificação (LOQ), expresso como o sinal do analito que corresponde a três vezes o LOD foi determinado como sendo 0,18 ng, correspondendo a uma concentração de níquel no óleo de  $0,009 \mu\text{g g}^{-1}$ , baseado numa concentração de 2 g de óleo em 10 mL de emulsão.

#### 4.3.3. Determinação de vanádio em óleo cru

Após ter sido observado que cerca de 50% do níquel presente no óleo cru pode ser perdido em temperaturas acima de 400 °C, e como existem indicações na literatura de que o caso do vanádio deve ser semelhante,<sup>6</sup> decidiu-se estender o estudo para este elemento. As investigações destas perdas em baixas temperaturas só puderam ser realizadas, de maneira confiável, utilizando a HR-CS AAS devido ao sinal de fundo extremamente alto e rápido que aparece no início da etapa de atomização, como apresentado na Figura 13.

Esta absorção de fundo foi atribuída à fração de resina e asfaltenos não-voláteis presentes no óleo cru, que não pode ser removida do tubo de grafite durante o estágio de pirólise utilizando uma temperatura de 300 °C. A absorção de fundo que surgiu no início da etapa de atomização atingiu valores em torno de  $A \approx 3$ , o que significa dizer que somente cerca de 0,1% da intensidade da radiação inicial chegou ao detector. Esta foi, obviamente, a razão para o elevado ruído apresentado pelo sinal analítico gravado durante esta fase após a correção do

fundo. Entretanto, como a correção da absorção de fundo em HR-CS AAS é realmente simultânea, não foram observados problemas devidos a mudanças rápidas da absorção de fundo, que são típicos para sistemas com medidas seqüenciais rápidas.<sup>70</sup> Além disso, a linha base não apresenta ruído significativo tão rapidamente a absorvância do fundo diminua para menos que duas unidades de absorvância, demonstrando a eficiência do sistema de correção de fundo empregado, tornando possível a medida confiável do sinal analítico do vanádio mesmo sob estas condições adversas.

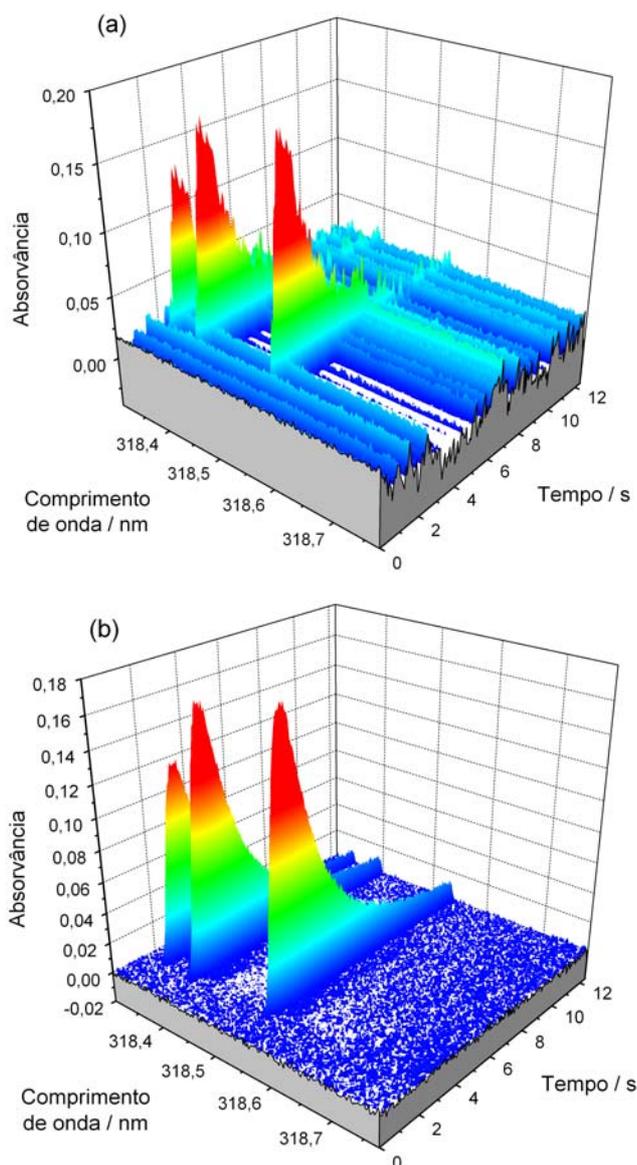


**Figura 13.** Absorvância em função do tempo para o vanádio no óleo cru OB2 obtida por HR-CS GF AAS utilizando o *pixel* central em 318,540 nm, com temperaturas de pirólise e atomização de 300 e 2650 °C, respectivamente. Linha em preto: sinal com correção automática para eventos contínuos. Linha em vermelho: sinal sem correção automática para eventos contínuos. Linhas azuis pontilhadas: limites de integração do sinal analítico em função do tempo.

A eficiente correção de fundo com HR-CS AAS também elimina todos os eventos que são “contínuos” e que ocorrem em uma mesma extensão em todos os *pixels* de correção selecionados.

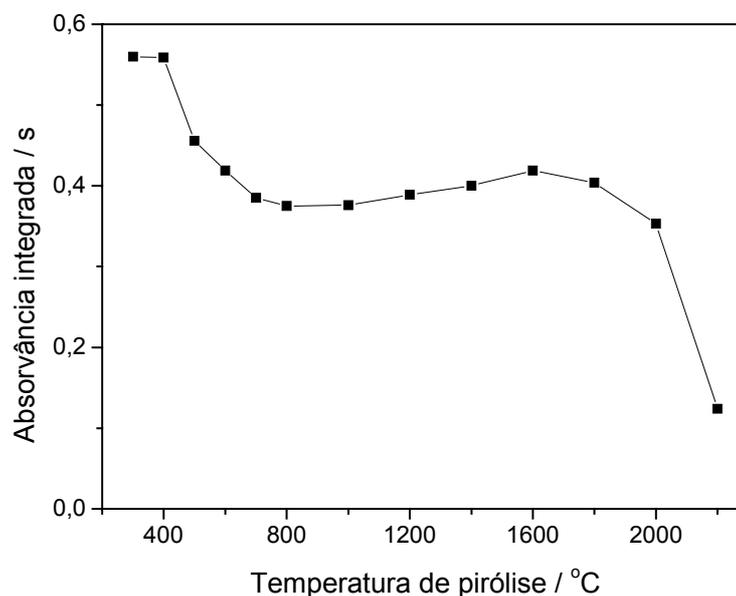
As Figuras 14(a) e 14(b) apresentam a performance deste sistema de correção, utilizando o exemplo dos sinais obtidos para o vanádio sem e com correção automática para eventos contínuos durante a etapa de leitura para o óleo cru OB2, medidos nas vizinhanças da linha analítica em 318,540 nm. A Figura 14(a) apresenta uma flutuação muito pronunciada da linha base durante

toda a etapa de atomização, atribuída ao ruído de oscilação da lâmpada de arco curto de xenônio. A Figura 14(b) apresenta a mesma medida após a correção para todos os “eventos” espectrais que são “contínuos”, isto é, que ocorrem com mesma extensão em todos *pixels* de correção sobre a faixa espectral observada, como o ruído de oscilação da lâmpada, resultando em um sinal com linha base muito estável, que tem influência direta no limite de detecção (LOD) que pode ser obtido pela HR-CS AAS.



**Figura 14.** Absorvância em função do comprimento de onda e tempo para o vanádio na amostra OB2, nas vizinhanças da linha analítica de 318,540 nm, com temperaturas de pirólise e atomização de 1200 °C e 2650 °C, respectivamente. (a) Sem correção automática para eventos contínuos. (b) Com correção automática para eventos contínuos.

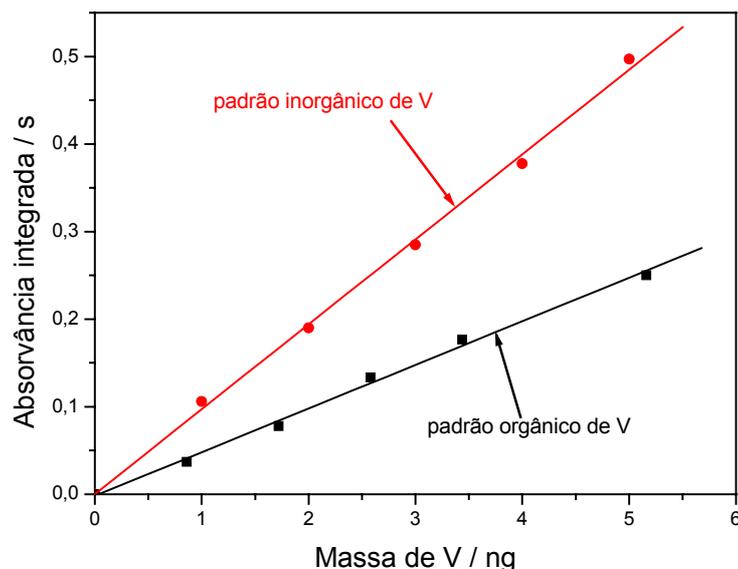
A Figura 15 apresenta a curva de pirólise para o vanádio na amostra OB2, com a absorvância integrada medida no *pixel* central  $\pm 1$ .



**Figura 15.** Curva de pirólise para o vanádio na amostra OB2, obtida com temperatura de atomização de 2650 °C e absorvância integrada medida no *pixel* central  $\pm 1$ .

A forma geral desta curva foi muito similar àquela obtida para o níquel, ou seja, apresenta perdas do analito na faixa de temperatura superior a 400 °C, enquanto o restante do vanádio presente foi estável até temperaturas de 1600 °C. O pequeno aumento de sinal entre 800 °C e 1600 °C indica que menos vanádio é perdido nesta faixa de temperatura. Uma possível explicação para este fenômeno é que uma pequena parte do vanádio “volátil” é termicamente decomposta em temperaturas de pirólise acima de 800 °C, quando a “faixa crítica de temperatura” entre 400 °C e 800 °C é ultrapassada com uma rampa de aquecimento de 100 °C s<sup>-1</sup>, permanecendo nesta temperatura por 20 s.

Similar ao estudo realizado para o níquel foi feita a comparação entre as sensibilidades dos padrões de calibração de vanádio preparados sob a forma de emulsão, a partir do sal de vanádio organometálico em óleo mineral, e a partir da solução aquosa de vanádio, preparada a partir do óxido do metal. A Figura 16 apresenta as curvas de calibração obtidas para estes dois padrões, com temperaturas de pirólise e atomização de 400 e 2650 °C, respectivamente.



**Figura 16.** Curvas de calibração para o vanádio preparadas sob a forma de emulsões, obtidas na linha analítica de 318,540 nm utilizando somente o *pixel* central, com temperaturas de pirólise e atomização de 400 °C e 2650 °C, respectivamente. Linha em vermelho: padrão inorgânico de calibração preparado a partir do óxido de vanádio. Linha em preto: padrão orgânico de calibração preparado a partir de vanádio organometálico.

As inclinações medidas somente com o *pixel* central, para as curvas de calibração orgânicas e inorgânicas foram de 0,050 e 0,097 s ng<sup>-1</sup>, respectivamente. Após a observação desta diferença de sensibilidade entre os padrões orgânicos e inorgânicos de vanádio, os mesmos foram aplicados na calibração do instrumento de HR-CS AAS para realizar a determinação da concentração de vanádio no material de referência SRM 1634c. O valor obtido para a concentração deste elemento neste material de referência utilizando padrões orgânicos para a calibração do instrumento situou-se acima do valor certificado e do valor obtido com a calibração através dos padrões inorgânicos, sendo que este último esteve em concordância com o valor certificado. Deste modo, foi adotada a calibração utilizando padrões inorgânicos preparados sob a forma de emulsão para a determinação de vanádio em todas as amostras de óleo cru e nos materiais de referência, utilizando a linha analítica primária em 318,540 nm e o *pixel* central  $\pm 1$  para a calibração e determinações. A concentração de vanádio total ( $V_t$ ), determinada com uma temperatura de pirólise de 400 °C, subtraída da concentração de vanádio “estável” ( $V_e$ ), determinada com uma temperatura de pirólise de 800 °C, resulta na concentração de vanádio “volátil”

( $V_v$ ), de acordo com a igualdade  $V_v = V_t - V_e$ . Os resultados obtidos para esta razão, nas várias amostras e nos materiais SRM 1634c e RM 8505 investigados neste trabalho, são apresentados na Tabela 8.

**Tabela 8.** Concentração ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ) de vanádio total ( $V_t$ ) determinada à  $T_p=400$  °C, “estável” ( $V_e$ ) determinada à  $T_p=800$  °C, e as porcentagens de vanádio “volátil” ( $V_v$ ), obtidas por diferença ( $V_v=100[V_t - V_e]/V_t$ ) nas amostras de óleo cru e nos materiais de referência. Valor certificado de vanádio no material SRM 1634c –  $28,19 \pm 0,40 \mu\text{g g}^{-1}$ ; no material RM 8505 –  $390 \pm 10 \mu\text{g g}^{-1}$ .

Amostras	$V_t$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )*	$V_e$ ( $\mu\text{g g}^{-1}$ )*	$V_t - V_e$ (%)
SRM 1634c	29,0	25,6	12
RM 8505	404	402	<1
OB1	4,58	2,26	51
OB2	30,0	18,5	39
OB3	3,29	2,28	31
OB4	0,23	0,16	30
OB5	12,2	8,78	27
OB6	8,75	6,91	21
OB7	<LOQ <sup>#</sup>	<LOQ <sup>#</sup>	n.d.**
OB8	0,40	0,38	5
OB9	<LOQ <sup>#</sup>	<LOQ <sup>#</sup>	n.d.**

\*Os resultados obtidos para o vanádio não apresentam os intervalos de concentração porque foram determinados em somente um ensaio das amostras, com três leituras do mesmo;

\*\*n.d. não determinado;

<sup>#</sup>LOQ=limite de quantificação= $0,012 \mu\text{g g}^{-1}$ .

É razoável assumir que a fração volátil de vanádio consiste principalmente de porfirinas de vanádio não-polares de baixo peso molecular, enquanto que o vanádio estável representa as não-porfirinas polares de alto peso molecular.<sup>5,6</sup> Também é interessante notar que o material SRM, que é um óleo combustível residual, e não um óleo cru, apresentou a terceira menor fração de vanádio volátil, muito similar à situação observada para o níquel, enquanto que o material RM 8505 apresentou a terceira menor fração de vanádio volátil. Com base nos resultados da Tabela 8, o material RM 8505 pode não ser ideal para verificar a exatidão e a validação de procedimentos para análises de óleo cru, uma vez que

a perda de vanádio em baixas temperaturas não foi muito pronunciada neste material.

#### 4.3.4. Parâmetros de mérito

Todos os parâmetros de mérito apresentados a seguir para o vanádio foram obtidos com o *pixel* central  $\pm 1$  e uma temperatura de pirólise de 400 °C. A equação de regressão linear para a função de calibração para o vanádio foi  $Y = -0,00631 + 0,16843m$ , e o coeficiente de correlação linear obtido para esta função de calibração foi de  $R = 0,9996$ .

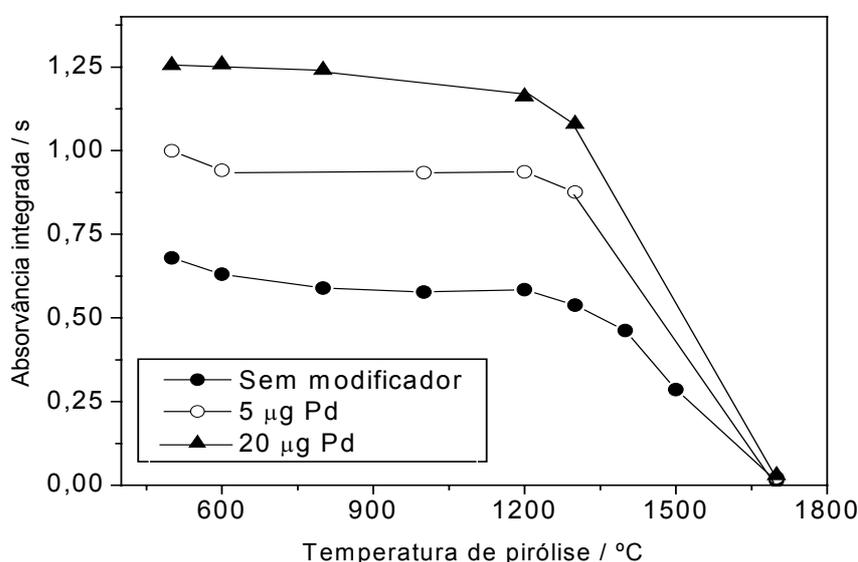
O limite de detecção (LOD), que corresponde a três vezes o desvio padrão do branco ( $n=10$ ) dividido pela inclinação da curva de calibração, foi determinado como sendo 0,08 ng, correspondendo a uma concentração de vanádio no óleo de  $0,004 \mu\text{g g}^{-1}$ , baseado numa concentração de 2 g de óleo em 10 mL de emulsão.

O limite de quantificação (LOQ) expresso como três vezes o LOD foi determinado como sendo 0,24 ng, correspondendo a uma concentração de vanádio no óleo de  $0,012 \mu\text{g g}^{-1}$ , baseado numa concentração de 2 g de óleo em 10 mL de emulsão, e a massa característica obtida foi de 26 pg de vanádio.

#### 4.4. Uso de modificador químico para estabilização da fração volátil de Ni e V no óleo cru

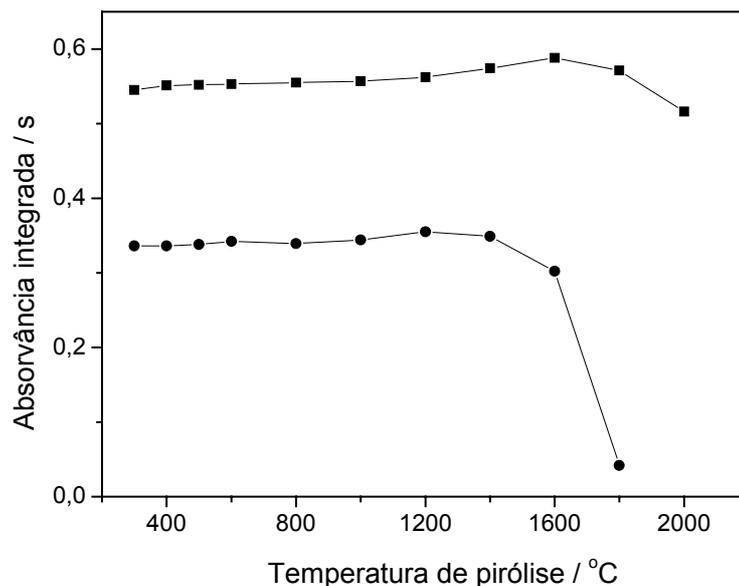
O passo seguinte, após a detecção das perdas de níquel e vanádio em baixas temperaturas de pirólise, foi o de procurar meios de evitar estas perdas, e o caminho a ser seguido em GF AAS se dá pela adição de modificadores químicos. Nitrato de magnésio tem sido proposto como modificador para níquel,<sup>71</sup> bem como para vanádio.<sup>72,73</sup> Foram então investigadas as massas de 10  $\mu\text{g}$  e 50  $\mu\text{g}$  de nitrato de magnésio com modificador para os dois analitos. O modificador foi introduzido primeiramente no tubo e seco completamente até o fim da segunda etapa do programa de temperatura apresentado na Tabela 4 antes da introdução da emulsão da amostra. Entretanto, nitrato de magnésio, independente de sua quantidade, não apresentou efeito de estabilização, e a investigação foi interrompida.

Paládio também tem sido proposto como modificador para vanádio,<sup>74,75</sup> e foi o próximo a ser investigado, pois o mesmo tem sido utilizado com sucesso para um grande número de elementos,<sup>46</sup> embora não haja divulgações de seu uso como um modificador para níquel. Nitrato de paládio teve que ser aplicado da mesma forma que o nitrato de magnésio pela mesma razão. Experimentos iniciais com uma massa de 5  $\mu\text{g}$  de paládio apresentaram um efeito de estabilização para as espécies voláteis de níquel e vanádio, embora ainda ocorressem algumas perdas. Os próximos experimentos demonstraram que uma massa mínima de 20  $\mu\text{g}$  de paládio foi necessária para superar completamente as perdas dos dois analitos, conforme apresentado na Figura 17 obtida por LS GF AAS.<sup>69</sup>



**Figura 17.** Curvas de pirólise para o níquel obtida por LS GF AAS no óleo cru OB3 sem e com 5 e 20  $\mu\text{g}$  de paládio como modificador, com temperatura de atomização de 2400  $^{\circ}\text{C}$ .<sup>69</sup>

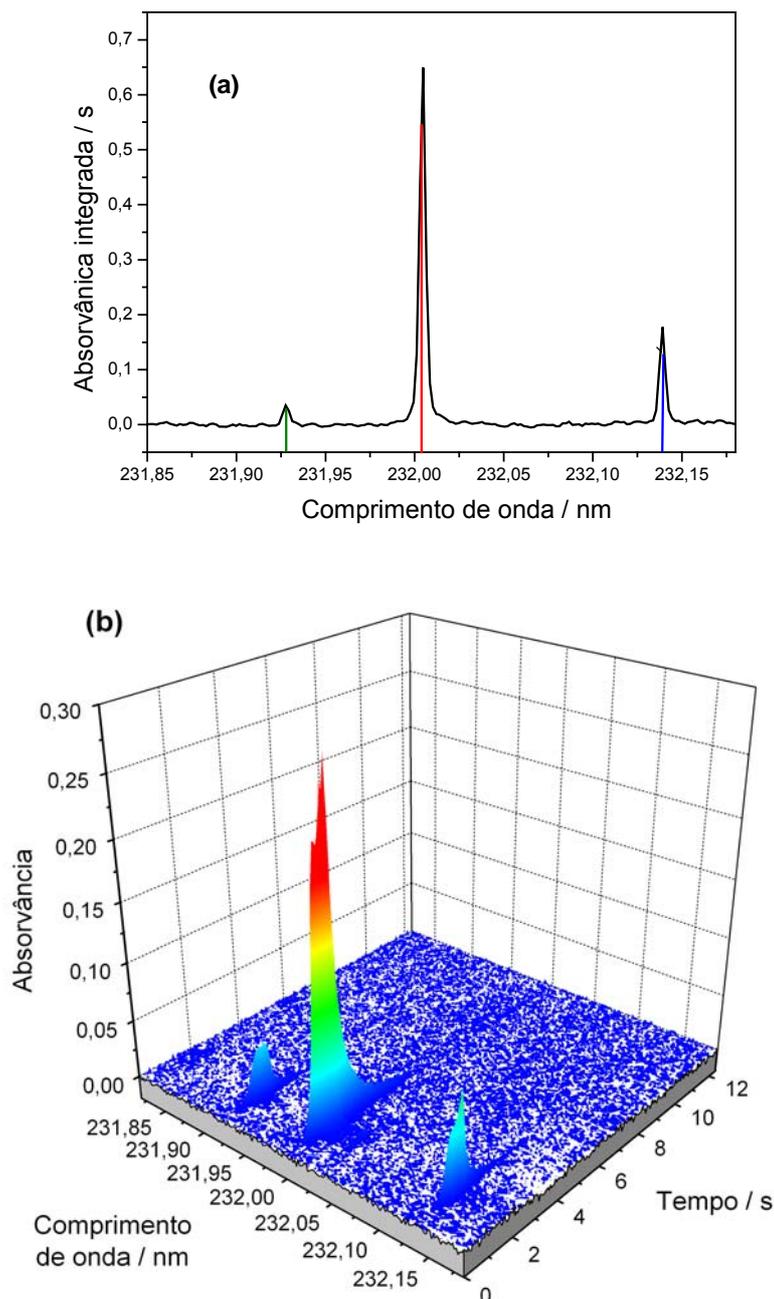
A Figura 18 apresenta as curvas de pirólise para níquel e vanádio obtidas por HR-CS GF AAS utilizando o *pixel* central na amostra de óleo cru OB2 na presença de 20  $\mu\text{g}$  de paládio como modificador químico, demonstrando seu efeito estabilizador.



**Figura 18.** Curvas de pirólise para (—●—) níquel e (—■—) vanádio na presença de 20  $\mu\text{g}$  de paládio como modificador, obtidas por HR-CS GF AAS na amostra de óleo cru OB2 utilizando somente o *pixel* central, com temperaturas de atomização de 2400 °C e 2650 °C para níquel e vanádio, respectivamente.

A Figura 18 permite afirmar que o paládio foi eficaz na retenção dos dois analitos voláteis durante a etapa de pirólise, permitindo o uso de temperaturas de pirólise de 1200 °C e 1600 °C para níquel e vanádio, respectivamente, sem que ocorressem perdas significativas.

A absorvância integrada resolvida em função do comprimento de onda e o espectro de absorvância em função do comprimento de onda e tempo obtidos por HR-CS GF AAS para o níquel no óleo cru OB2 utilizando 20  $\mu\text{g}$  de paládio como modificador e uma temperatura de pirólise de 1200 °C são apresentados na Figura 19.



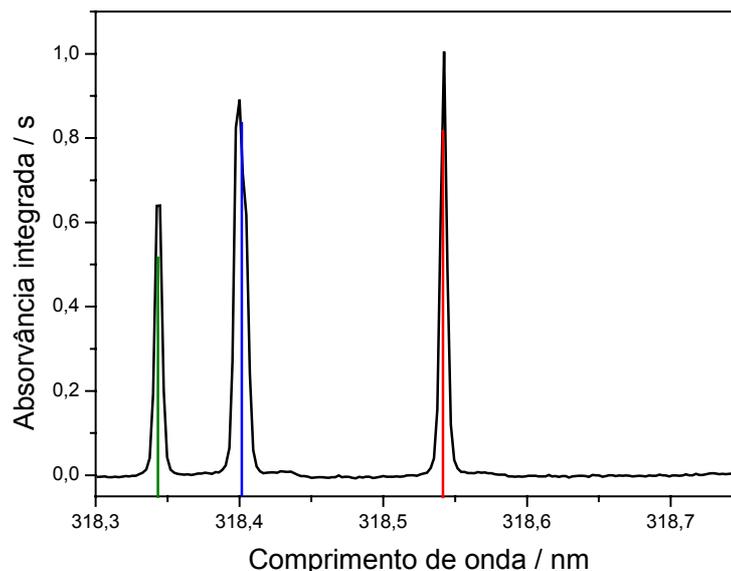
**Figura 19.** Espectros obtidos por HR-CS GF AAS para o níquel no óleo cru OB2, utilizando 20  $\mu\text{g}$  de paládio como modificador e temperaturas de pirólise e atomização de 1200  $^{\circ}\text{C}$  e 2400  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. (a) absorvância integrada em função do comprimento de onda e (b) absorvância em função do comprimento de onda e tempo.

Na Figura 19(a), a linha em vermelho indica a linha analítica principal e mais sensível do níquel em 232,003 nm, a linha em azul indica a linha analítica secundária e menos sensível do mesmo elemento em 232,138 nm, e a linha em verde em 231,928 nm indica uma linha de absorção desconhecida atribuída à

presença da solução do paládio utilizado como modificador, uma vez que a mesma não aparece nas leituras sem o uso do paládio (referindo-se à Figura 7(a)), e sua intensidade não variou com o aumento da concentração de níquel, conforme foi observado na leitura dos padrões aquosos na presença do modificador. A Figura 19(b), permite a visualização do aparecimento da linha de absorção desconhecida em 231,928 nm sob o mesmo intervalo de tempo que as duas linhas analíticas do níquel em 232,003 e 232,138 nm e que, portanto, não podem ser resolvidas temporalmente. Entretanto, em HR-CS AAS, esta linha não pode causar uma interferência, pois a mesma foi resolvida espacialmente pelo monocromador DEMON de alta resolução utilizado nesta técnica, e também não poderia causar problemas na LS AAS convencional, pois a mesma está presente tanto na leitura do branco quanto dos padrões de calibração, particularmente por que a lâmpada de cátodo oco usada na LS AAS não emite esta linha.

A absorvância integrada, resolvida em função do comprimento de onda obtida por HR-CS GF AAS para o vanádio no óleo cru OB2, utilizando 20 µg de paládio como modificador e temperaturas de pirólise e atomização de 1450 °C e 2560 °C, respectivamente, é apresentada na Figura 20.

No espectro apresentado na Figura 20, duas outras linhas analíticas de absorção do vanádio, marcadas por uma linha em azul e outra em verde, aparecem em 318,397 e 318,341 nm, respectivamente, que juntamente com a linha em 318,540 nm formam o triplete de absorção deste elemento. Estas linhas obviamente não causam nenhuma interferência na LS AAS convencional, entretanto contribuem para a não-linearidade da curva de calibração se as mesmas não são excluídas pela fenda de saída do monocromador, devido ao aumento da radiação espúria que atingiria o detector.



**Figura 20.** Absorvância integrada em função do comprimento de onda para o vanádio na amostra OB2, obtida por HR-CS GF AAS na vizinhança da linha analítica de 318,538 nm, utilizando 20  $\mu\text{g}$  de paládio como modificador com temperaturas de pirólise e atomização de 1450  $^{\circ}\text{C}$  e 2650  $^{\circ}\text{C}$ , respectivamente. Linha em vermelho: linha mais sensível de absorção do vanádio. Linhas em azul e verde: linhas secundárias de absorção do vanádio.

O próximo passo foi o de investigar se o procedimento desenvolvido com a técnica HR-CS GF AAS, que ainda não está disponível comercialmente, poderia ser transferido para a LS GF AAS convencional. A Tabela 9 apresenta os resultados obtidos para os dois elementos investigados utilizando as duas técnicas. A aplicação do teste *t-Student* pareado com 95% de nível de confiança aos resultados obtidos não apresentou diferença significativa entre os mesmos, comprovando que o método desenvolvido com a HR-CS GF AAS pode ser aplicado para a LS GF AAS convencional sem maiores implicações.

**Tabela 9.** Concentrações ( $\mu\text{g g}^{-1}$ ,  $n=3$  com 95% de confiança) de níquel e vanádio determinadas por HR-CS GF AAS ( $CP\pm 1$ ) e LS GF AAS<sup>69</sup> nas amostras de óleo cru e nos materiais de referência, utilizando 20  $\mu\text{g}$  de paládio como modificador e calibração com padrões inorgânicos. Temperaturas de pirólise e atomização de 1200 °C e 2400 °C para níquel e 1450 °C e 2650 °C para vanádio, respectivamente.

Amostra	Concentração de Níquel		Concentração de Vanádio	
	HR-CS AAS	LS AAS <sup>69</sup>	HR-CS AAS	LS AAS <sup>69</sup>
SRM 1634c*	17,6 $\pm$ 0,9	17,3 $\pm$ 0,5	29,3 $\pm$ 1,0	27,2 $\pm$ 1,2
RM 8505 $\diamond$	n.d.**	n.d.	404 $\pm$ 4	n.d.
OB1	2,68 $\pm$ 0,03	2,74 $\pm$ 0,02	4,50 $\pm$ 0,12	4,70 $\pm$ 0,11
OB2	20,5 $\pm$ 0,8	23,8 $\pm$ 0,20	30,2 $\pm$ 0,4	28,7 $\pm$ 0,9
OB3	5,25 $\pm$ 0,14	4,94 $\pm$ 0,09	3,18 $\pm$ 0,07	3,18 $\pm$ 0,04
OB4	n.d.**	1,06 $\pm$ 0,10	0,29 $\pm$ 0,04	0,24 $\pm$ 0,03
OB5	29,9 $\pm$ 0,1	n.d.**	12,3 $\pm$ 0,3	n.d.**
OB6	27,5 $\pm$ 0,7	n.d.**	8,75 $\pm$ 0,2	n.d.**
OB7	1,80 $\pm$ 0,07	n.d.**	<LOQ <sup>#</sup>	n.d.**
OB8	43,3 $\pm$ 1,5	n.d.**	0,42 $\pm$ 0,01	n.d.**
OB9	<LOQ <sup>o</sup>	n.d.**	<LOQ <sup>#</sup>	n.d.**

\* Valores certificados: Níquel – 17,50 $\pm$ 0,21  $\mu\text{g g}^{-1}$ ; Vanádio – 28,19 $\pm$ 0,40  $\mu\text{g g}^{-1}$ ;

$\diamond$  Valor de referência: Vanádio – 390 $\pm$ 10  $\mu\text{g g}^{-1}$ ;

\*\* n.d: não determinado;

<sup>o</sup>LOQ=limite de quantificação=0,009  $\mu\text{g g}^{-1}$ ;

<sup>#</sup>LOQ=limite de quantificação=0,012  $\mu\text{g g}^{-1}$ ;

A Tabela 10 apresenta os parâmetros de mérito obtidos por HR-CS GF AAS utilizando o *pixel* central  $\pm 1$  para a determinação de níquel e vanádio em óleo cru, com temperaturas de pirólise e atomização de 1200 °C e 2400 °C para níquel e 1450 °C e 2650 °C para vanádio, respectivamente, utilizando calibração com padrões inorgânicos e 20  $\mu\text{g}$  de paládio como modificador.

Com base nos valores citados no texto e nos valores apresentados na Tabela 10, não existe diferença significativa entre as sensibilidades, limites de detecção, limites de quantificação e massas características obtidas para níquel e vanádio sem o uso de paládio como modificador, com uma temperatura de pirólise de 400 °C, ou com ou o uso de 20  $\mu\text{g}$  de paládio como modificador, com

temperaturas de pirólise de 1200 °C e 1450 °C para níquel e vanádio, respectivamente.

**Tabela 10.** Parâmetros de mérito obtidos por HR-CS GF AAS utilizando o *pixel* central $\pm$ 1, calibração com padrões inorgânicos e 20  $\mu$ g de paládio como modificador para a determinação de níquel e vanádio em óleo cru com temperaturas de pirólise e atomização de 1200 °C e 2400 °C para níquel e 1450 °C e 2650 °C para vanádio, respectivamente.

Parâmetro	Níquel	Vanádio
Equação de calibração	$Y = -0,0007 + 0,2658m$	$Y = -0,0094 + 0,1656m$
R	0,9998	0,9996
LOD ( $\mu$ g g <sup>-1</sup> )	0,005	0,008
LOQ ( $\mu$ g g <sup>-1</sup> )	0,015	0,024
m <sub>0</sub> (pg)	17	27
Precisão (%) <sup>a</sup>	2	1

<sup>a</sup>Baseada numa concentração de níquel e vanádio no óleo cru de 5,2  $\mu$ g g<sup>-1</sup> e 3,2  $\mu$ g g<sup>-1</sup>, respectivamente.

## 5. Conclusões

A técnica de HR-CS AAS possibilitou o desenvolvimento de um método seguro, simples e confiável para a determinação da concentração total de níquel e vanádio em óleo cru. Além disso, possibilitou análises de especiação entre as frações termicamente estáveis e instáveis destes analitos presentes no óleo, através da aplicação de diferentes temperaturas de pirólise no programa do forno, sem o uso de modificadores químicos. Também contribuiu para o desenvolvimento de um método para ser aplicado em instrumentos convencionais (LS), tanto para determinação da concentração total destes analitos, como também para realizar análises de especiação entre as frações estáveis e instáveis no óleo cru, através do uso de Pd como modificador químico. Todas estas contribuições supracitadas devem-se à insuperável capacidade de correção de fundo e possibilidade de visualização do ambiente espectral com alta resolução que a técnica de HR-CS AAS proporciona.

Até 50% do níquel e vanádio presentes no óleo cru são perdidos em certas amostras, provavelmente sob a forma de porfirinas voláteis de baixo peso molecular, em temperaturas de pirólise superiores a 400 °C, e este fenômeno pode ser utilizado para análises de especiação de níquel e vanádio em óleo cru. Entretanto, a perda de vanádio em temperaturas de pirólise superiores a 400 °C não foi significativa no material de referência RM 8505 (óleo cru com valor de referência para vanádio), e o desenvolvimento de método para a determinação deste analito em óleo cru, empregando este material de referência e a GF AAS, sem adição de um modificador químico adequado, somente pode ser feito com confiança se toda a faixa de temperatura de pirólise puder ser investigada, incluindo baixas temperaturas como a de 400 °C, uma investigação difícil de ser realizada com a LS AAS convencional utilizando corretor de fundo com arco de deutério.

O gráfico de Paretos para a composição da emulsão apresentou os parâmetros massa de óleo e volume de xileno como sendo significativos para a composição da mesma, e o desenho Doehlert aplicado a estes parâmetros apresentou uma área de máximo de resposta para massas de óleo e volume de xileno em torno de 0,05 g e 1,0 mL, respectivamente, obtidos com o material de referência SRM 1634c.

A sensibilidade obtida com padrões de calibração orgânicos de níquel e vanádio foi inferior por um fator de cerca de dois em relação às obtidas com padrões inorgânicos.

Para estabilizar as frações voláteis de níquel e vanádio no óleo cru, uma massa de 20  $\mu\text{g}$  de Pd foi requerida como modificador químico, permitindo o uso de temperaturas de pirólise de 1200 °C e 1450 °C para níquel e vanádio, respectivamente. Os resultados obtidos com LS GF AAS para a determinação da concentração total de Ni e V, empregando a massa de 20  $\mu\text{g}$  de Pd como modificador químico, não apresentaram diferença significativa em relação aos resultados obtidos com HR-CS GF AAS, demonstrando que o método desenvolvido pode ser aplicado também em instrumentos convencionais.

A calibração com padrões inorgânicos de níquel e vanádio apresentou resultados obtidos para estes dois analitos concordantes com os valores certificados e de referência nos materiais SRM 1634c e RM 8505, respectivamente, comprovando a exatidão do método proposto.

As perspectivas são de que frações de destilados do óleo cru, como gasolina, óleo diesel e outros, também apresentem níquel e vanádio sob a forma de porfirinas voláteis de baixo peso molecular. Com isto, o método desenvolvido por HR-CS GF AAS permitirá a análise destas frações com emprego de um modificador químico que possa estabilizar termicamente os possíveis compostos orgânicos voláteis que contêm os analitos.

## 6. Referências

1. K. S. Karsprzac, F. W. Sunderman Jr., K. Salnikow, Nickel carcinogenesis, *Mut. Res.*, **533** (2003) 67-97.
2. B. Welz, M. Sperling. *Atomic Absorption Spectrometry*, 3<sup>rd</sup>ed., Wiley-VCH, Weinheim, New York, USA, 1999.
3. E. Denkhaus, K. Salnikow, Nickel essentiality, toxicity and carcinogenicity, *Crit. Rev. Oncol. Hemat*, **42** (2002) 35-56.
4. R. R. Moskalyk, A. M. Alfantazi, Processing of vanadium: a review, *Miner. Eng.*, **16** (2003) 793-805.
5. T.F. Yen, in: T.F. Yen, (ed.), *The role of trace metals in petroleum*, Ann Arbor Science Publishers, Ann Arbor, MI, 1975.
6. R.H. Fish, J.J. Komlenic, B.K. Wines, Characterization and comparison of vanadyl and nickel compounds in heavy crude petroleums and asphaltenes by reverse-phase and size-exclusion liquid-chromatography graphite-furnace atomic-absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, **56** (1984) 2452-2460.
7. N. Márquez, F. Ysambertt, C. De la Cruz, Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil, *Anal. Chim. Acta*, **395** (1999) 343-349.
8. W.T. Reid, *External Corrosion and Deposits – Boilers and Gas Turbines*, Elsevier, Amsterdam, 1971.
9. M. Bettinelli, P. Tittarelli, Evaluation and validation of instrumental procedures for the determination of nickel and vanadium in fuel oils, *J. Anal. At. Spectrom.*, **9** (1994) 805-812.
10. R.J. Brown, Determination of trace-metals in petroleum and petroleum-products using an inductively coupled plasma optical-emission spectrometer, *Spectrochim. Acta Part B*, **38** (1985) 283-289.
11. J.L. Fabec, M.L. Ruschak, Determination of nickel, vanadium, and sulfur in crudes and heavy crude fractions by inductively coupled argon plasma atomic emission-spectrometry and flame atomic-absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 1853-1863.

12. B. Pahlavanpour, E.K. Johnson, in: G.B. Crump (ed.), *Petroanalysis '87 – Developments in Analytical Chemistry in the Petroleum Industry*, Wiley, London 1988.
13. D.W. Hausler, R. Carlson, Application of plasma spectrometry in the petroleum-industry, *Spectrochim. Acta Rev.*, **14** (1991) 125-140.
14. A.A. Van Heuzen, in: A.R. Date, A.L. Gray (eds.), *Application of Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*, Blackie, London, 1989.
15. T.D. Saint'Pierre, L.F. Dias, D. Pozebon, R.Q. Aucélio, A.J. Curtius, B. Welz, Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample introduction, *Spectrochim. Acta Part B*, **57** (2002) 1991-2001.
16. K. Iwasaki, K. Tanaka, Pre-concentration and X-ray-fluorescence determination of vanadium, nickel and iron in residual fuel oils and in particulate material from oil-fired sources, *Anal. Chim. Acta*, **136** (1982) 293-299.
17. E.R. Denoyer, L.A. Siegel, Determination of sulfur, nickel and vanadium in fuel and residual oils by X-ray-fluorescence spectrometry, *Anal. Chim. Acta*, **192** (1987) 361-366.
18. M.Y. Khuhawar, S.N. Lanjwani, Simultaneous high performance liquid chromatographic determination of vanadium, nickel, iron and copper in crude petroleum oils using bis(acetylpyvalylmethane)ethylenediimine as a complexing reagent, *Talanta*, **43** (1996) 767-770.
19. I. Lang, G. Šebor, V. Sychra, D. Koliňova, O. Weisser, Determination of metals in petroleum samples by atomic-absorption spectrometry .2. determination of nickel, *Anal. Chim. Acta*, **84** (1976) 229-305.
20. M. De la Guardia, M.J. Lizondo, Direct determination of nickel in fuel oil by atomic absorption spectrometry using emulsions, *At. Spectrosc.*, **4** (1983) 208-211.
21. D.E. Clay, L.J. Geiger, Oil industry needs standard-V determination, *Oil Gas J.*, **82** (1984) 74.
22. S.H. Kägler, *Neue Mineralölanalyse, I. Spektroskopie*, Hüthig, Heidelberg, 1987.
23. N.S. Zaki, M.M. Barbooti, S.S. Baha-Uddin, E.B. Hassan, Determination of trace-metals and their distribution in heavy crude-oil distillates (350-

- degrees-c+) by atomic-absorption spectrophotometry, *Appl. Spectrosc.*, **43** (1989) 1257-1259.
24. A.P. Udoh, S.A. Thomas, E.J. Ekanem, Application of p-xylenesulphonic acid as ashing reagent in the determination of trace-metals in crude-oil, *Talanta*, **39** (1992) 1591-1595.
25. O. Platteau, M. Carrillo, Determination of metallic elements in crude oil-water emulsions by flame AAS, *Fuel*, **74** (1995) 761-767.
26. J.L. Hammond, Y.I. Lee, C.O. Noble, J.N. Beck, C.E. Proffitt, J. Sneddon, Determination of cadmium, lead, and nickel by simultaneous multielement flame atomic absorption spectrometry in burned and unburned Venezuelan crude oil, *Talanta*, **47** (1998) 261-266.
27. S.H. Kägler, Erdöl, Kohle, Erdgas, Minimizing of systematic-errors in element determination using AAS .2. Application examples, *Petrochem.*, **39** (1986) 269-275.
28. I. Lang, G. Šebor, O. Weisser, V. Sychra, Determination of metals in petroleum samples by atomic-absorption spectrometry. 3. Effect of added alkali-metals on determination of vanadium in organic solutions, *Anal. Chim. Acta*, **88** (1977) 313-318.
29. G. Šebor, I. Lang, D. Kolišova, O. Weisser, Effect of the type of organo-metallic iron and copper-compounds on the determination of both metals in petroleum samples by flame atomic-absorption spectroscopy, *Analyst*, **107** (1982) 1350.
30. S.H. Kägler, Erdöl, Erdgas, Kohle, **104** (1988) 131.
31. P. Bermejo-Barrera, C. Pita-Calvo, F. Bermejo-Martínez, Sample preparation procedures for vanadium determination in petroleum by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization, *Anal. Lett.*, **24** (1991) 447-458.
32. M.C. González, A.R. Rodríguez, V. González, Determination of vanadium, nickel, iron, copper, and lead in petroleum fractions by atomic absorption spectrophotometry with a graphite furnace, *Microchem. J.*, **35** (1987) 94-106.
33. R.Q. Aucélio, A.J. Curtius, B. Welz, Sequential determination of Sb and Sn in used lubricating oil by electrothermal atomic absorption spectrometry

- using Ru as a permanent modifier and microemulsion sample introduction, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000) 1389-1393.
34. R.Q. Aucélio, A.J. Curtius, Evaluation of electrothermal atomic absorption spectrometry for trace determination of Sb, As and Se in gasoline and kerosene using microemulsion sample introduction and two approaches for chemical modification, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (2002) 242-247.
35. J.L. Burguera, R.M. Avila-Gómez, M. Burguera, R.A. Salager, J.L. Salager, C.L. Bracho, M. Burguera-Pascu, C. Burguera-Pascu, R. Brunetto, M. Gallignani, Y.P. Peña, Optimum phase-behavior formulation of surfactant/oil/water systems for the determination of chromium in heavy crude oil and in bitumen-in-water emulsion, *Talanta*, **61** (2003) 353-361.
36. A. Walsh, The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta* **7** (1955) 108-117.
37. Silva, A. F., Desenvolvimento de métodos para a determinação de mercúrio e tálio em amostras ambientais usando GF AAS e ETV-ICP-MS, Tese (Doutorado em Química Analítica) – Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Universidade Federal de Santa Catarina, 2004.
38. B. Welz, M. G. R. Vale, *Atomic absorption spectrometry and related techniques*, in J. Cazes (ed.), Ewing's Analytical Instrumentation Handbook, Marcel Dekker, New York, 2004.
39. B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. G. R. Vale, High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry — what can we expect?, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14** (2003) 220-229.
40. U. Heitmann, M. Schütz, H. Becker-Ross, S. Florek, Measurements on the Zeeman-splitting of analytical lines by means of a continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometer with a linear charge coupled device array, *Spectrochim. Acta Part B*, **51** (1996) 1095-1105.
41. H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, Observation, identification and correction of structured molecular background by means of continuum source AAS-determination of selenium and arsenic in human urine, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000) 137-141.
42. W. Slavin, D. C. Manning, G. R. Carrick, The stabilized temperature platform furnace, *At. Spectrosc.*, **2** (1981) 137-145.

43. D.L. Tsalev, Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry - advances, anticipations and reality, *Spectrochim. Acta Part B*, **55** (2000) 473-490.
44. A. B. Volynsky, Comparative efficacy of platinum group metal modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **59** (2004) 1799-1821.
45. B. Welz, G. Schlemmer, J.R. Mudakavi, Palladium nitrate-magnesium modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7** (1992) 1257-1271.
46. G. Schlemmer, B. Welz, Palladium and magnesium nitrates, a more universal modifier for graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **41** (1986) 1157-1271.
47. N. N. Meeravali, S. J. Kumar, The utility of a W-Ir permanent chemical modifier for the determination of Ni and V in emulsified fuels oils and naphtha by transverse heated electrothermal atomic absorption spectrometer, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16** (2001) 527-532.
48. Y. Nakamoto, T. Ishimaru, N. Endo, K. Matsusaki, Determination of vanadium in heavy oils by atomic absorption spectrometry using a graphite furnace coated with tungsten, *Anal. Sci.*, **20** (2004) 739-741.
49. P.W. Araújo, G. Brereton, Experimental design .2. Optimization , *Trends in Anal. Chem.*, **15** (1996) 63-70.
50. D.L. Massart, A. Dijkstra, L. Kaufman, *Evaluation and Optimization of Laboratory Methods and Analytical Procedures, a survey of statistical and mathematical techniques*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York – 1978.
51. A.R. Cestari, R.E. Bruns, C. Airoid, A fractional factorial design applied to organofuncionalized silicas for adsorption optimization, *Colloids and Surfaces*, **117** (1996) 7-13.
52. Rodriguez LC, Garcia RB, Campana AMG, Sendra JMB, A new approach to a complete robustness test of experimental nominal conditions of chemical testing procedures for internal analytical quality assessment, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **41** (1998) 57-68.

53. Bosque-Sendra JM, Nechar M, Rodriguez LC, Decision protocol for checking robustness with previous outlier detection in the validation of analytical methods, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **365** (1999) 480-488.
54. Lundstedt T, Seifert E, Abramo L, Thelin B, Nystrom A, Pettersen J, Bergman R, Experimental desing and optimization, *Chemom. Intell. Lab. Syst.*, **42** (1998) 3-4.
55. B.B. Neto, I. S. Scarminio, R.E. Bruns, *Como Fazer Experimentos, Pesquisa e Desenvolvimento na Ciência e na Indústria*, Editora da Unicamp, Campinas-SP, 2001.
56. S.N. Deming, S.L. Morgan, *Experimental Design: A Chemometric Approach*, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam, 1987.
57. S.N. Deming, S.L. Morgan, *Chemometrics: A textbook*, Elsevier Scientific Publishing Company, New York, 1988.
58. M.J. Adams, *Chemometrics in Analytical Spectroscopy*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
59. R. G. Arambarri, E. Millán, Optimisation of tin determination in aqua regia-HF extracts from sediments by eletrothermal atomic absorption spectrometry using experimental design, *The Analyst*, **125** (2000) 2084-2088.
60. R. Kellner, J.M. Mermet, M. Otto, H.M. Widmer, *Analytical Chemistry*, Wiley-VCH, New York, 1998.
61. J.N. Miller, J.C. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, John Wiley & Sons, New York, 1984.
62. D.L. Massart, et all, *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A, Data Handling in Science and Technology - Vol. 20 A*, Elsevier Science B.V, New York, 2003.
63. D.H. Doehlert, Uniform Shell Designs, *Appl. Statist.*, **19** (1970) 231-239.
64. B. Bourguignon, F. Marcenac, H. R. Keller, P. F. Deaguiar, D. L. Massart, Simultaneous optimization of ph and organic modifier content of the mobile phase for the separation of chorophenols using a Doehlert design, *J. Chromatogr. Part A*, **628** (1993) 171-189.
65. Z. Benzo, P. Araújo, A. Sierraalta, F. Ruetete, Experimental and theoric studies of factors that influence the determination of molybdenum by ETAAS. *Anal. Chem.*, **65** (1993) 1107.

66. M.F. Molina, F. Nechar, J.M. Bosque-Sendra, Determination of zinc in environmental samples by solid-phase spectrophotometry: optimization and validation study, *Anal. Science*, **14** (1998) 791.
67. M. Camino, M.G. Bagur, M. Sanches-Vinas, D. Gasquez, Multivariate optimization of solvent extraction of Cd(II), Co(II), Cr(VI), Cu(II), Ni(II), Pb(II) and Zn(II) as dibenzylthiocarbamates and detection by FAAS, *J. Anal. At. Spectrom*, **16** (2001) 638.
68. P. Bermejo-Barrera, A. Moreda-Piñeiro, O. Muñiz-Naveiro, A. M. J. Gómez-Fernández, A. Bermejo-Barrera, Optimization of a microwave-pseudo-digestion procedure by experimental design for the determination of trace elements in seafood products by atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **55** (2000) 1351-1371.
69. Damin, I. C. F., Desenvolvimento de Métodos Analíticos para Determinação de Níquel e Vanádio em Petróleo por Espectrometria de Absorção Atômica em Forno de Grafite, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Dissertação de Mestrado, **2005**.
70. J. A. Holcombe, J. M. Harnly, Minimization of background correction errors using nonlinear estimates of the changing background in carbon furnace atomic-absorption spectrometry *Anal. Chem.*, **58** (1986) 2606-2611.
71. W. Slavin, G. R. Carrick, D. C. Manning, Magnesium-nitrate as a matrix modifier in the stabilized temperature platform furnace, *Anal. Chem.*, **54** (1982) 621-624.
72. D. C. Manning, W. Slavin, Factors influencing the atomization of vanadium in graphite-furnace AAS, *Spectrochim. Acta Part B*, **40** (1985) 461-473.
73. P. Bermejo-Barreira, E. Becceiro-González, A. Bermejo-Barreira, Determination of vanadium in water by atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization and using hot injection and preconcentration on the graphite tube, *Anal. Chim. Acta*, **236** (1990) 475-477.
74. M. Berlund, W. Frech, D. C. Baxter, Achieving efficient, multi-element atomisation conditions for atomic absorption spectrometry using a platform-equipped, integrated-contact furnace and a palladium modifier, *Spectrochim. Acta Part B*, **46** (1991) 1767-1777.
75. J. E. Tahán, V. A. Granadillo, R. A. Romero, Electrothermal atomic absorption spectrometric determination of Al, Cu, Fe, Pb, V and Zn in

---

clinical samples and in certified environmental reference materials, *Anal. Chim. Acta*, **295** (1994) 187-197.