



**UNIVERSIDADE FEDERAL DA BAHIA – UFBA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**VALDINEI SANTOS DE SOUZA**

**DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS EM AMOSTRAS DE  
INTERESSE DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO EMPREGANDO  
SISTEMAS MICELARES E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA**

**Salvador – BA**

**2019**

**VALDINEI SANTOS DE SOUZA**

**DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS EM AMOSTRAS DE  
INTERESSE DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO EMPREGANDO  
SISTEMAS MICELARES E ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO  
ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO ELETROTÉRMICA**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação  
em Química da Universidade Federal da Bahia  
como requisito para obtenção do grau de Doutor em  
Química.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira

Coorientador: Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra

**Salvador – BA**

**2019**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Universitário de Bibliotecas (SIBI/UFBA),  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Souza, Valdinei Santos de

Determinação de espécies metálicas em amostras de interesse da indústria do petróleo empregando sistemas micelares e espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica / Valdinei Santos de Souza. -- Salvador-BA, 2019.  
160 f.

Orientador: Leonardo Sena Gomes Teixeira.

Coorientador: Marcos de Almeida Bezerra.

Tese (Doutorado - Programa de Pós-graduação em Química) -- Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina, 2019.

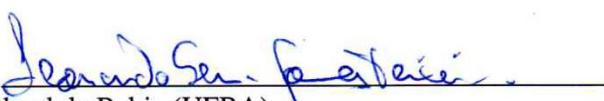
1. gasolina. 2. água subterrânea. 3. metais. 4. frações voláteis. 5. GF AAS. I. Teixeira, Leonardo Sena Gomes. II. Bezerra, Marcos de Almeida. III. Título.

TERMO DE APROVAÇÃO

VALDINEI SANTOS DE SOUZA

“DETERMINAÇÃO DE ESPÉCIES METÁLICAS EM AMOSTRAS DE INTERESSE DA  
INDÚSTRIA DO PETRÓLEO EMPREGANDO SISTEMAS MICELARES E  
ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM ATOMIZAÇÃO  
ELETROTÉRMICA”

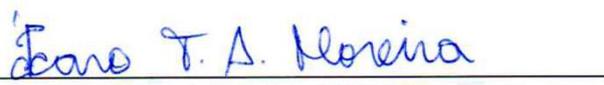
Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Química,  
Universidade Federal da Bahia, pela seguinte banca examinadora:

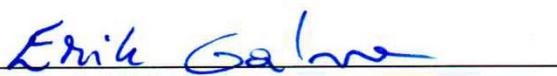
Prof. Dr. Leonardo Sena Gomes Teixeira   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Marcos de Almeida Bezerra   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Maria das Graças Andrade Korn   
Doutorado em Química, Universidade de São Paulo (USP)  
Universidade Federal da Bahia

Prof.<sup>a</sup> Dr.<sup>a</sup> Walter Nei Lopes dos Santos   
Doutorado em Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade do Estado da Bahia

Prof. Dr. Ícaro Thiago Andrade Moreira   
Doutorado em Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia (UFBA)  
Universidade Federal da Bahia

Prof. Dr. Erik Galvão Paranhos da Silva   
Doutorado em Química, Universidad Complutense de Madrid, Espanha  
Universidade Estadual de Santa Cruz

Salvador, 28 de março de 2019.

*Aos meus pais, Manoel Queiroz (in memoriam) e  
Iracema O. Santos com respeito e admiração;*

*À minha esposa Magnólia e filhos: Saymon e Saulo;*

*Dedico*

## AGRADECIMENTOS

Não me sinto completo, tão pouco sozinho, porque ao longo desta jornada muitos estiveram comigo. Insuficientemente eu me atrevo a citá-los e agradecê-los, para que possam perceber o bem que fizeram a mim.

Eu agradeço aos meus pais, Manoel Queiroz de Souza (*in memoriam*) e minha mãe Iracema O. Santos, que depositaram em mim, todo o esforço e dedicação para que eu pudesse ter sucesso nos meus projetos.

À minha esposa Magnólia L. Barreto e aos meus filhos: Saymon B. de Souza e Saulo B. de Souza, que me alimentaram afetivamente, dando forças para seguir em frente. Também dando sentido à todas as coisas que até aqui foram vividas.

Aos meus irmãos, Claudinei O. de Souza, Neilton S. de Souza e Reginaldo O. Santos que depositaram em mim apoio e confiança para uma vida acadêmica.

Aos meus colegas e amigos da universidade, são muitos a quem eu devo agradecimentos: Caio, Darlen, Marla Thais, Adilson, Cheilane, Queila, pela parceria e os bons momentos de convívio.

Aos amigos do grupo Ideia, Aldo, Jorginho, Lucilia, Vanessa, Luana, Roberta, Sara, Camila, Lais Tainara, Odara, Taiane, Thiago, Maiara, Elane, me receberam no laboratório e tornaram minha estadia agradável e alegre.

Aos amigos do GRPQQ, Mário, Geovane (Jhow), Danilo e Levi pelas brincadeiras e auxílio nos equipamentos;

Aos amigos de Laboratorio da UESB, Gisseli, Juscelia, Darcy e Uilian pela ajuda incondicional e pela alegria compartilhada;

À Dona Margarida, por sua energia positiva e conversa descontraída nos corredores do IQ.

À Agência Nacional de Petróleo, Gás e Biocombustíveis (ANP) pela criação dos Programas de Formação de Recursos Humanos – PRH, pela concessão da bolsa de pesquisa;

Aos amigos do PRH: Prof. Ícaro, Henrique Balogh, Jéssica, Laís, Laila, Josy e Isana, pela troca de conhecimentos e os momentos de alegria compartilhados;

Ao grupo de ciclismo Jaguarbike que fizeram dos meus finais de semana, momentos de aventura e de renovação física e mental.

Aos meus professores: do ensino fundamental da Escola Presidente Castelo Branco (1992 – 1996); do ensino médio do Colégio Estadual Pio XII (1997 – 2005); da graduação na Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia (2005 – 2010), e do mestrado (2010-2012);

À UESB na pessoa do professor Valfredo Lemos, pela disponibilidade para a utilização dos espaços e equipamentos;

Aos meus professores do doutorado nas pessoas de Maria das Graças (Gal), Sérgio, Sílvio, Renan e Jailson;

Ao meu professor e orientador Leonardo S. G. Teixeira, por ter se tornado um grande amigo. Por ter confiado e por ter me ensinado muito sobre tantas coisas. Com palavras sempre

positivas, me encorajou e me deu forças para seguir em frente. Pela sua sagacidade e olhar clínico me orientou de forma brilhante. Sem dúvidas é o parâmetro de pessoa e profissional que eu me inspiro.

Ao meu professor e Coorientador Marcos de A. Bezerra, pela imensurável paciência de me carregar desde a graduação e mestrado. Seu desprendimento de tempo – espaço, para orientar e ajudar seus alunos é algo impressionante. É um exemplo de pessoa e de profissional, difícil de descrever sem exagerar nas qualidades. A este também devo muito.

Por fim, eu agradeço a todos àqueles que porventura, ou displicescência memorial, eu tenha esquecido de citar, mas que de certa forma tenha contribuído para este trabalho.

A todos meus sinceros agradecimentos.

## RESUMO

Neste trabalho, foram desenvolvidas estratégias analíticas para a determinação de espécies metálicas em amostras de interesse do setor de petróleo e gás utilizando a extração no ponto nuvem (CPE) ou a extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) como procedimentos de preparação de amostras e análise por espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS). Na primeira etapa do trabalho, foi realizado um mapeamento de patentes com o objetivo de avaliar o cenário atual e o domínio tecnológico e científico associado à determinação de vanádio e outras espécies em petróleo e seus derivados. Essa busca mostrou que há uma baixa produção tecnológica utilizando o vanádio como elemento de investigação, sendo este um campo propício para o desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas com alto potencial de inovação. Na segunda etapa, técnicas quimiométricas com abordagens multivariadas foram aplicadas na otimização de um método de extração no ponto nuvem para a determinação de vanádio em águas subterrâneas coletadas de poços tubulares em postos de combustíveis e águas superficiais de barragens. O método foi aplicado com sucesso e concentrações na faixa de  $< \text{LOQ}$  a  $2,0 \mu\text{g L}^{-1}$  foram encontrados para as amostras coletadas em postos de combustíveis e de  $1,28$  a  $11,56 \mu\text{g L}^{-1}$  para águas superficiais. Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) foram  $0,13$  e  $0,42 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente, e testes de adição e recuperação do analito apresentaram resultados entre  $84$  e  $122\%$ . A terceira etapa compreendeu a determinação de vanádio, cobre e níquel em amostras de gasolina do tipo C, empregando a EIEB. Concentrações na faixa de  $< \text{LOQ}$  a  $15,8 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $8,9$  a  $31,9 \mu\text{g L}^{-1}$  e  $< \text{LOQ}$  a  $9,8 \mu\text{g L}^{-1}$  foram encontradas para V, Cu e Ni, respectivamente. Os LODs foram estimados em  $2,0$ ,  $0,6$ ,  $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$  enquanto os LOQs foram  $7,0$ ,  $2,0$  e  $2,3$  para V, Cu e Ni, respectivamente. As recuperações estiveram entre  $82$  e  $130\%$  para todos os metais. Uma nova estratégia foi adotada para a determinação com especiação das frações voláteis e não voláteis de Ni e V na gasolina comum. O procedimento de EIEB foi otimizado para permitir a determinação dos analitos em GF AAS. As condições do forno também foram estudadas e temperaturas de  $300$  e  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  foram utilizadas na etapa de pirólise na presença do modificador  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  para a determinação dos teores totais de V e Ni, respectivamente. As frações termoestáveis foram determinadas sem o uso de modificador em temperaturas de pirólise mais elevadas:  $1700$  e  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  para V e Ni, respectivamente. Para o vanádio, os LODs, precisão (% RSD,  $n = 8$ ,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e valores de recuperação foram  $1,1$  e  $0,42 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $5,8$  e  $3,4\%$  e  $96-108$  e  $100-108\%$  para o teor total e fração não volátil, respectivamente. Para o níquel, os LODs, precisão (% RSD,  $n = 8$ ,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e valores de recuperação foram  $3,5$  e  $1,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $9,6$  e  $2,0\%$  e  $86-101$  e  $91-109\%$  para o conteúdo total e fração não volátil, respectivamente. Fatores de enriquecimento entre  $2,5$  e  $5,0$  vezes foram encontrados para ambos os metais. Este método foi aplicado na determinação dos teores totais:  $3,70$  a  $31,98$  e  $15,71$  a  $126,1 \mu\text{g L}^{-1}$ , das frações não voláteis:  $2,16$  a  $14,33$  e  $2,00$  a  $10,99 \mu\text{g L}^{-1}$  e das frações voláteis:  $1,54$  a  $20,54$  e  $13,71$  a  $115,1 \mu\text{g L}^{-1}$  de vanádio e níquel, respectivamente, em amostras de gasolina comum. Os métodos desenvolvidos neste trabalho, apresentam características analíticas adequadas, tais como; precisão, exatidão, sensibilidade, rapidez e baixa produção de resíduos para a determinação de metais em amostras de interesse da indústria do petróleo utilizando GF AAS.

**Palavras-chave:** GF AAS, EIEB, CPE, gasolina, água subterrânea, vanádio, níquel, frações voláteis.

## ABSTRACT

In this work, analytical strategies were developed for the determination of metallic species in samples of interest of the oil and gas sector using cloud point extraction (CPE) or emulsion-induced extraction (EIEB) as sample preparation procedures and spectrometric analysis of atomic absorption with graphite furnace (GF AAS). In the first stage of the work, a patent mapping was carried out in order to evaluate the current scenario and the technological and scientific maturity associated to the determination of vanadium and other species in oil and its derivatives. This search showed that there is a propitious field for the development of scientific and technological research with high potential for innovation. In the second stage, chemometric techniques with multivariate approaches were applied in the optimization of a method of extraction at the cloud point for the determination of vanadium in groundwater collection of tubular wells at fuel stations and surface waters of dams. The method was successfully applied and concentrations in the range of  $< \text{LOQ}$  to  $2.0 \mu\text{g L}^{-1}$  were found for the samples collected at fuel stations and from  $1.28$  to  $11.56 \mu\text{g L}^{-1}$  for surface water. The limits of detection (LOD) and quantification (LOQ) were  $0.13$  and  $0.42 \mu\text{g L}^{-1}$ , respectively, and analyte addition and recovery tests presented results between  $84$  and  $122\%$ . The third step involved the determination of vanadium, copper, and nickel in gasoline type C samples using the EIEB. Concentrations in the range of  $< \text{LOQ}$  to  $15.8 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $8.9$  to  $31.9 \mu\text{g L}^{-1}$  and  $< \text{LOQ}$  to  $9.8 \mu\text{g L}^{-1}$  were found for V, Cu, and Ni, respectively. LOD was estimated at  $2.0$ ,  $0.6$ ,  $0.7 \mu\text{g L}^{-1}$  while LOQ were  $7.0$ ,  $2.0$  and  $2.3$  for V, Cu, and Ni, respectively. The recoveries were between  $82$  and  $130\%$  for all metals. A new strategy was adopted for the determination with speciation of the volatile and non-volatile fractions of Ni and V in the common gasoline. The EIEB procedure was optimized to allow the determination of the analytes in GF AAS. The furnace conditions were also studied and temperatures of  $300$  and  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  were used in the pyrolysis step in the presence of  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  modifier for the determination of the total contents of V and Ni, respectively. The thermostable fractions were determined without the use of modifier at higher pyrolysis temperatures:  $1700$  and  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$  for V and Ni, respectively. For the vanadium, the LODs, precision (% RSD,  $n = 8$ ,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and recovery values were  $1.1$  and  $0.42 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $5.8$  and  $3.4\%$  and  $96$ - $108$  and  $100$ - $108\%$  for the total content and non-volatile fraction, respectively. For the nickel, the LODs, precision (% RSD,  $n = 8$ ,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) and recovery values were  $3.5$  and  $1.7 \mu\text{g L}^{-1}$ ,  $9.6$  and  $2.0\%$  and  $86$ - $101$  and  $91$ - $109\%$  for the total content and non-volatile fraction, respectively. Enrichment factors between  $2.5$  and  $5.0$  times were found for both metals. This method was applied in the determination of the total contents:  $3.70$  -  $31.98$  and  $15.71$  -  $126.1 \mu\text{g L}^{-1}$ , of the non-volatile fractions:  $2.16$  -  $14.33$  and  $2.00$  -  $10.99 \mu\text{g L}^{-1}$  and of the volatile fractions:  $1.54$  -  $20.54$  and  $13.71$  -  $115.1 \mu\text{g L}^{-1}$  of vanadium and nickel, respectively, in samples of ordinary gasoline. The methods developed in this work, present adequate analytical characteristics, such as; precision, accuracy, sensitivity, fastness and low waste production for the determination of metals in samples of petroleum industry interest using GF AAS.

**Keywords:** GF AAS, EIEB, CPE, gasoline, groundwater, vanadium, nickel, volatile fractions.

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1.1</b> Aplicações da decomposição via úmida para a determinação de vanádio, níquel e outros elementos em rochas e derivados de petróleo.	34
<b>Tabela 1.2</b> Aplicações de emulsões comuns para a determinação de vanádio e níquel (entre outros elementos) em derivados de petróleo.	37
<b>Tabela 1.3</b> Aplicações de microemulsões para a determinação de vanádio e níquel (entre outros elementos) em derivado de petróleo.	38
<b>Tabela 1.4</b> Aplicações de amostragem direta para a determinação de vanádio (entre outros elementos) em derivado de petróleo.	41
<b>Tabela 2.1</b> Escopo de prospecção contendo o número de documentos relacionados à busca por palavra e por códigos.	52
<b>Tabela 3.1</b> Programa de aquecimento usado na determinação de vanádio por HR-CS GF AAS depois do procedimento de extração no ponto nuvem.	71
<b>Tabela 3.2</b> (a) Níveis inferiores e superiores estabelecidos para as variáveis estudadas e (b) matriz experimental e resultados obtidos na aplicação do planejamento fatorial fracionário ( $2^{6-1}$ ) para a otimização da extração no ponto nuvem do vanádio.	77
<b>Tabela 3.3</b> Matriz Doehlert aplicada para a otimização das condições de extração no ponto nuvem do vanádio.	79
<b>Tabela 3.4</b> (a) Limites inferiores e superiores para os componentes da mistura e (b) matriz experimental aplicada para otimização das proporções entre as soluções extratoras em CPE de vanádio.	81
<b>Tabela 3.5</b> Testes de adição padrão e recuperação para amostras sintéticas de água preparadas a partir de padrões de vanádio.	84
<b>Tabela 3.6</b> Determinação de vanádio em amostras de águas por HR-CS GF AAS depois da extração no ponto nuvem.	85
<b>Tabela 4.1</b> Programa de aquecimento usado na determinação de V, Cu e Ni por HR-CS GF AAS depois da EIEB.	91
<b>Tabela 4.2a</b> Níveis inferiores e superiores estabelecidos para o planejamento fatorial fracionário $2^{4-1}$ . <b>4.2b</b> Matriz experimental codificada e resultados obtidos em cada experimento após o procedimento de EIEB.	93

<b>Tabela 4.3</b> Matriz Doehlert aplicada para a otimização das principais variáveis do procedimento EIEB e respostas para os analitos estudados.	94
<b>Tabela 4.4</b> Equações de calibração para V, Cu e Ni produzidas em diferentes matrizes.	107
<b>Tabela 4.5</b> Teste de adição e recuperação para a determinação de V, Cu e Ni em amostras de gasolina após EIEB.	111
<b>Tabela 5.1</b> Programa de temperatura do forno de grafite usado para a determinação de vanádio e níquel em gasolina por GF AAS após extração induzida por quebra de emulsão.	117
<b>Tabela 5.2.</b> Planejamento fatorial fracionário de dois níveis $2^{4-1}$ : a) Níveis inferior e superior estabelecidos para a delimitação do domínio experimental, e b) matriz experimental com valores codificados e resultados obtidos para cada experimento no estudo da influência das variáveis na extração induzida por quebra de emulsão.	120
<b>Tabela 5.3.</b> Matriz Doehlert aplicada para a otimização da extração e respostas obtidas.	121
<b>Tabela 5.4</b> Determinação dos teores totais e frações voláteis e não voláteis de vanádio e níquel em amostras brasileiras de gasolina por GF AAS após extração induzida por quebra de emulsão.	133

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1.1</b> Estratégias analíticas adotadas para determinação de espécies metálicas em amostras de interesse da indústria petrolífera. XRF: fluorescência de raios X; EIEB: extração induzida por quebra de emulsão; MIC: combustão induzida por microondas.	29
<b>Figura 2.1</b> Países e inventores que mais detêm patentes relacionados com o tema pesquisado.	55
<b>Figura 2.2</b> Requerentes com mais de 2 patentes.	55
<b>Figura 2.3</b> Evolução anual de depósito de patentes relacionadas ao tema.	57
<b>Figura 2.4</b> Apresentação das patentes por categorias: objetivo da invenção e espécies químicas analisadas.	58
<b>Figura 2.5</b> Comparação do domínio científico e tecnológico pela razão patentes/artigos.	60
<b>Figura 2.6</b> Setores da sociedade que requereram a titularidade das patentes.	60
<b>Figura 3.1</b> Localização do poço tubular e a caixa de armazenamento da água subterrânea nos fundos de um posto de combustíveis situado as margens da BR116 Km 628.	68
<b>Figura 3.2</b> Área de abastecimento de gasolina, álcool e diesel num posto de combustíveis situado as margens da BR116 Km 628.	68
<b>Figura 3.3</b> Tanque subterrâneo de armazenamento de combustível sendo retirado devido a formação de buracos por corrosão.	69
<b>Figura 3.4</b> Imagens da coleta de águas superficiais de barragens situadas no município de Maracás: a) medindo a temperatura da água <i>in situ</i> , b) corpo d'água destinado a dessedentação de animais e consumo humano.	72
<b>Figura 3.5</b> Região experimental delimitada pelas restrições estabelecidas para cada variável da mistura de acordo com a Tabela 3.5a.	74
<b>Figura 3.6</b> Esquema do procedimento geral para a determinação de vanádio em águas de poços artesianos de postos revendedores de combustível utilizando GF AAS após extração no ponto nuvem..	75
<b>Figura 3.7</b> Curva de pirólise e atomização para uma solução padrão 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de vanádio em solução 0,1% de surfactante.	76

<b>Figura 3.8</b> Gráfico de Pareto de efeitos padronizados obtidos a partir do conjunto de dados da tabela 3.2b para avaliação da significância da variável em um nível de confiança de 95%. CC: concentração do complexante, CS: concentração de surfactante, TA: tempo de aquecimento, TC: tempo de centrifugação, CT: concentração do tampão	78
<b>Figura 3.9</b> Superfícies de resposta parciais obtidas após o ajuste de um modelo quadrático com as respostas de absorvância e fixando-se a variável não representada em seu valor central.	80
<b>Figura 3.10</b> Superfície de resposta obtida após o ajuste do modelo cúbico especial a partir dos dados da matriz experimental descrita na Tabela 3.4	82
<b>Figura 4.1</b> Curva de pirólise (■) e atomização (●) para V em solução extraída da quebra de emulsão da gasolina dopada com $20\mu\text{g L}^{-1}$ do analito.	96
<b>Figura 4.2</b> Curva de pirólise (■) e atomização (●) para Cu em solução extraída da quebra de emulsão da gasolina dopada com solução padrão $20\mu\text{g L}^{-1}$ do analito.	96
<b>Figura 4.3</b> Curva de pirólise (■) e atomização (●) para Ni em solução extraída da quebra de emulsão da gasolina dopada com solução padrão $20\mu\text{g L}^{-1}$ do analito.	97
<b>Figura 4.4</b> Gráfico de Pareto gerado a partir dos dados obtidos na aplicação do planejamento fatorial $2^{4-1}$ usando a extração induzida por quebra de emulsão na determinação de vanádio em gasolina.	99
<b>Figura 4.5</b> Gráfico de Pareto gerado a partir dos dados obtidos na aplicação do planejamento fatorial $2^{4-1}$ usando a extração induzida por quebra de emulsão na determinação de cobre em gasolina.	100
<b>Figura 4.6</b> Gráfico de Pareto gerado a partir dos dados obtidos na aplicação do planejamento fatorial $2^{4-1}$ usando a extração induzida por quebra de emulsão na determinação de níquel em gasolina.	100
<b>Figura 4.7</b> Superfície de resposta gerada a partir da matriz Doehlert indicando as condições ótimas entre as variáveis Tempo de sonicação e Temperatura de quebra para a determinação de vanádio.	101
<b>Figura 4.8</b> Superfície de resposta gerada a partir da matriz Doehlert indicando as condições ótimas entre as variáveis Temperatura de quebra e Volume de Triton X-114 para a determinação de vanádio.	101
<b>Figura 4.9</b> Superfície de resposta gerada a partir da matriz Doehlert indicando as condições ótimas entre as variáveis Temperatura de quebra e Volume de Triton X-114 para a determinação de cobre.	102

- Figura 4.10** Superfície de resposta gerada a partir da matriz Doehlert indicando as condições ótimas entre as variáveis Tempo de Sonicação e Temperatura de quebra para a determinação de cobre. 102
- Figura 4.11** Superfície de resposta gerada a partir da matriz Doehlert indicando as condições ótimas entre as variáveis Temperatura de quebra e Volume de Triton X-114 para a determinação de níquel. 103
- Figura 4.12** Superfície de resposta gerada a partir da matriz Doehlert indicando as condições ótimas entre as variáveis Tempo de sonicação e Temperatura de quebra para a determinação de níquel. 103
- Figura 4.13** Perfis de desejabilidades individuais e global para as variáveis envolvidas no processo de extração simultânea de V, Cu e Ni por EIEB. 104
- Figura 4.14** Superfícies de respostas geradas a partir da matriz Doehlert após ajuste de um modelo quadrático em função da resposta de desejabilidade global. 105
- Figura 4.15** Comparação entre os limites inferiores e superiores dos coeficientes angulares das curvas analíticas para a determinação do V em diferentes matrizes (NC=95%). 108
- Figura 4.16** Comparação entre os limites inferiores e superiores dos coeficientes angulares das curvas analíticas para a determinação do Cu em diferentes matrizes (NC=95%). 108
- Figura 4.17** Comparação entre os limites inferiores e superiores dos coeficientes angulares das curvas analíticas para a determinação do Ni em diferentes matrizes (NC=95%). 109
- Figura 5.1** Estrutura de espécies típicas de vanadil/níquel porfirinas encontradas em petróleo e seus derivados; a) Vanadil octaetilporfirina (VO OEP); b) Níquel octaetilporfirina (Ni OEP); c) Etioporfirina; d) Deoxofiloeritroetilporfirina (DPEP). 115
- Figura 5.2.** Curvas de pirólise para determinação de vanádio na amostra de gasolina após EIEB usando: (■) padrão orgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) com modificador  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e (●) padrão inorgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) sem modificador. Temperatura de atomização igual a  $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ . 124
- Figura 5.3.** Curvas de pirólise para determinação de níquel na amostra de gasolina após EIEB usando: (■) padrão orgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) com modificador  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e (●) padrão inorgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) sem modificador. Temperatura de atomização igual a  $2600 \text{ }^\circ\text{C}$ . 124

**Figura 5.4.** Curvas de atomização para a determinação de vanádio na amostra de gasolina após EIEB usando: (■) padrão orgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) com modificador  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e temperatura de pirólise a  $300^\circ\text{C}$ , e (●) padrão inorgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) sem modificador. Temperatura de pirólise a  $1700^\circ\text{C}$ . 125

**Figura 5.5.** Curvas de atomização para a determinação de níquel na amostra de gasolina após EIEB usando: (■) padrão orgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) com modificador  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e temperatura de pirólise a  $200^\circ\text{C}$ , e (●) padrão inorgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) sem modificador. Temperatura de pirólise a  $1500^\circ\text{C}$ . 125

**Figura 5.6** Amostras de gasolina após o procedimento de EIEB, com diferentes volumes de surfactante. Da esquerda para direita:  $0,500 \text{ mL}$ ;  $1,0 \text{ mL}$ ;  $1,5 \text{ mL}$  e  $2,0 \text{ mL}$ . 126

**Figura 5.7** Gráfico de Pareto gerado a partir de dados obtidos a partir da aplicação do planejamento fatorial fracionário de dois níveis  $2^{4-1}$ , com respostas expressas como desejabilidade global, na otimização da extração induzida por quebra da emulsão para determinação de Ni e V em amostra de gasolina. 128

**Figura 5.8** Superfícies de respostas parciais geradas após o ajuste de um modelo quadrático para dados obtidos a partir da aplicação da matriz Doehlert e respostas expressas como desejabilidade global na otimização da extração induzida por quebra de emulsão para determinação de Ni e V em amostra de gasolina. 129

**Figura 5.9.** Curvas de calibração obtidas para determinação de vanádio total em diferentes meios: (■) EIEB em gasolina amostra 1; (●) solução aquosa, (▲) EIEB (Octano/Heptano) e (◆) EIEB em gasolina amostra 2. 130

**Figura 5.10.** Curvas de calibração obtidas para determinação de níquel total em diferentes meios: (■) EIEB em gasolina amostra 1; (●) Solução aquosa, (▲) EIEB (Octano/Heptano) e (◆) EIEB em gasolina amostra 2. 131

**Figura 5.11** Gráfico de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial  $2^3$  com variação de  $\pm 20\%$  nos valores de condição ótima do método para cada variável envolvida na determinação de (a) vanádio total e (b) vanádio não volátil. 135

**Figura 5.12** Gráfico de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial  $2^3$  com variação de  $\pm 20\%$  nos valores de condição ótima do método para cada variável envolvida na determinação de (a) níquel total e (b) níquel não volátil. 136

**Figura 5.13** Gráfico de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial  $2^2$  com variação de  $\pm 15\%$  nos valores de condição ótima das variáveis: Concentração de surfactante e Temperatura de quebra na determinação de (a) vanádio não volátil e (b) níquel total. 136

**Figura 5.14** Estudo da estabilidade do sinal de absorvância em relação ao tempo para a determinação de: (■) V total, (●) V não volátil, (▲) Ni total e (▼) Ni não volátil após a coleta da fase hidroalcólica por EIEB e armazenamento em tubos de centrifuga tipo eppendof de 2,0 mL em temperatura ambiente. 138

**Figura 5.15** Razão entre os sinais da primeira e segunda extração expresso em % para uma mesma amostra na determinação do teor total de Ni e V e sua frações não voláteis. 138

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

5-Br-PADAP	2- (5-bromo-2-piridilazo) -5- (dietilamino)-fenol
AAS	Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês: Atomic Absorption Spectroscopy)
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ABS	Absorbância
ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
AP	Água Produzida
API	Instituto Americano de Petróleo (do inglês: American Petroleum Institute)
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais (do inglês: American Society for Testing and Materials)
CC	Concentração de Complexante
CCD	Detector de Carga Acoplada (do inglês: Charge-Coupled Device)
CG ICP – MS	Cromatografia Gasosa Acoplada a Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês: Gas Chromatography Coupled to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
CONAMA	Conselho Nacional do Meio Ambiente
PC	Pontos Centrais
CPC	Classificação Cooperativa de Patentes (do inglês: Cooperative Patent Classification)
CPE	Extração no Ponto Nuvem (do inglês: Cloud point extraction)
CS	Concentração de Surfactante
CT	Concentração de Tampão
DG	Desejabilidade Global

DPEP	Deoxifiloeitroetilporfirina
EDXRF	Fluorescência de Raios-X com Energia Dispersiva (do inglês: Energy-Dispersive X-Ray Fluorescence)
EFS	Extração em Fase Sólida
EIEB	Extração Induzida por quebra de emulsão (do inglês: Extraction induced by Emulsion Breaking)
ELL	Extração Líquido-Líquido
EPO	Escritório Europeu de Patentes (do inglês: Escritório Europeu de Patentes)
ESR	Ressonância de Spin Eletrônico (do inglês: Electronic Spin Resonance)
ET AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (do inglês: Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry)
EUA	Estados Unidos da América
F AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (do inglês: Flame Atomic Absorption spectrometry)
F AES	Espectrometria de Emissão Atômica com Chama (do inglês: Flame Atomic Emission Spectrometry)
Flame AFS	Espectrometria de Fluorescência Atômica com Chama (do inglês: Flame Atomic Fluorescence Spectrometry)
FP	Potência Total (do inglês: Full Power)
GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês: Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry)
GLP	Gás Líquido de Petróleo
GN	Gás Natural

GRDC	Companhia de Desenvolvimento de Pesquisa do Golfo (do inglês: Gulf Research Development Company)
HPLC	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (do inglês High performance liquid chromatography)
HR - CS GF AAS	Espectrometria de Absorção Atômica Com forno de Grafite com Fonte Contínua e Alta Resolução (do inglês High-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry)
ICP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês: Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry)
ICP-MS	Espectrometria de Massas com Plasma Acoplado Indutivamente (do inglês: Inductively coupled plasma mass spectrometry)
LIBS	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido a Laser (do inglês: Laser-induced breakdown spectroscopy)
LOD	Limites de Detecção
LOQ	Limite de Quantificação
MIC	Combustão Induzida por Micro-ondas (do inglês: Microwave-Induced Combustion)
MIP OES	Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Induzido por Micro-ondas (do inglês: Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry)
NAA	Análise por Ativação de Nêutrons (do inglês: Neutron Activation Analysis)
NASA	Administração Nacional Aeronáutica e Espacial (do inglês: National Aeronautics and Space Administration)
Ni OEP	Níquel Octaetilporfirina
SPE	Extração em Fase Sólida (do inglês: Solid Phase Extraction)

PCS	Poder Calorífico Superior
PET	Politereftalato de etileno
POA	Ponto de Orvalho de Água
POH	Ponto de Orvalho de Hidrocarbonetos
WCA ES	Espectrometria de Emissão Atômica com Filamento de Tungstênio (do inglês: Tungsten Coil Atomic Emission Spectrometry)

## SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1</b> .....	25
<b>1 ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO E NÍQUEL EM AMOSTRAS DE INTERESSE DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: UMA BREVE REVISÃO</b> .....	25
1.1 AMOSTRAS DE INTERESSE DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO .....	26
1.2 MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTO DE AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS EM GASOLINA E OUTROS DERIVADOS DE PETRÓLEO .....	28
<b>1.2.1 Decomposição</b> .....	29
1.2.1.1 Decomposição por via seca .....	29
1.2.1.2 Decomposição por via úmida .....	32
<b>1.2.2 Emulsificação</b> .....	35
1.2.2.1 Por emulsões comuns e microemulsões .....	35
<b>1.2.3 Amostragem direta e diluição de amostra</b> .....	39
1.3 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO .....	43
<b>1.3.1 Extração líquido – líquido</b> .....	43
<b>1.3.2 Extração em fase sólida</b> .....	44
<b>1.3.3 Extração no ponto nuvem</b> .....	45
<b>1.3.4 Extração induzida por quebra de emulsão</b> .....	46
1.4 CONCLUSÃO .....	47
<b>CAPÍTULO 2</b> .....	49
<b>2 DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM PETRÓLEO E COMBUSTÍVEIS DERIVADOS: UMA VISÃO CRÍTICA COM BASE EM PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTES</b> .....	49
2.1 INTRODUÇÃO .....	50
2.2 OBJETIVO GERAL .....	51
<b>2.2.1 Objetivos específicos</b> .....	51
2.3 EXPERIMENTAL .....	51
<b>2.3.1 Metodologia</b> .....	51
2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	53
2.5 CONCLUSÃO .....	61

<b>CAPÍTULO 3</b> .....	63
<b>3 APLICAÇÃO DE EXTRAÇÃO NO PONTO NUVEM PARA A DETERMINAÇÃO DE QUANTIDADES TRAÇO DE VANÁDIO EM ÁGUAS COLETADAS DE POÇOS TUBULARES EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE E FONTE CONTÍNUA DE ALTA RESOLUÇÃO</b> .....	63
3.1 INTRODUÇÃO .....	64
3.2 IMPLICAÇÕES DO VANÁDIO NO MEIO AMBIENTE E SAÚDE HUMANA	66
3.3 POÇOS TUBULARES PERFURADOS EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS ....	67
3.4 OBJETIVO GERAL.....	70
<b>3.4.1 Objetivos Específicos</b> .....	70
3.5 EXPERIMENTAL .....	70
<b>3.5.1 Instrumentação</b> .....	70
<b>3.5.3 Coleta de amostras</b> .....	72
<b>3.5.4 Curvas de pirólise e atomização</b> .....	72
<b>3.5.5 Otimização multivariada</b> .....	73
<b>3.5.6 Procedimento geral para extração de vanádio no ponto nuvem após otimização</b> .....	74
3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	75
<b>3.6.1 Curvas de pirólise e atomização</b> .....	75
<b>3.6.2 Etapa de otimização da CPE</b> .....	76
<b>3.6.3 Características analíticas e aplicação</b> .....	82
3.7 CONCLUSÃO .....	86
<b>CAPÍTULO 4</b> .....	87
<b>4 APLICAÇÃO DE PLANEJAMENTOS MULTIVARIADOS NO DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO, COBRE E NÍQUEL EM GASOLINA BRASILEIRA UTILIZANDO HR-CS GF AAS DEPOIS DE EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO</b> .....	87
4.1 INTRODUÇÃO .....	88
4.2 OBJETIVO GERAL.....	90
<b>4.2.1 Objetivos específicos</b> .....	90
4.3 EXPERIMENTAL .....	90
<b>4.3.1 Instrumentação</b> .....	90

<b>4.3.2 Soluções e reagentes</b> .....	91
<b>4.3.3 Obtenção das amostras</b> .....	92
<b>4.3.4 Pirólise e curvas de atomização</b> .....	92
<b>4.3.5 Otimização multivariada</b> .....	92
4.4 PROCEDIMENTO GERAL DA EIEB APÓS A OTIMIZAÇÃO .....	95
4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	95
<b>4.5.1 Curvas de pirólise e atomização</b> .....	95
<b>4.5.2 Etapa de otimização</b> .....	97
<b>4.5.3 Características analíticas e aplicação do método</b> .....	105
4.6 CONCLUSÃO .....	112
CAPÍTULO 5 .....	113
<b>5. DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO TOTAL E DE FRAÇÕES VOLÁTEIS E NÃO VOLÁTEIS DE NÍQUEL E VANÁDIO EM GASOLINA BRASILEIRA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE APÓS EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO</b> ....	113
5.1 INTRODUÇÃO .....	114
5.2 OBJETIVO GERAL.....	116
<b>5.2.1 Objetivo específicos</b> .....	116
5.3 EXPERIMENTAL .....	117
<b>5.3.1 Equipamento</b> .....	117
<b>5.3.2 Reagentes, soluções e amostras</b> .....	118
<b>5.3.3 Curvas de pirólise e atomização</b> .....	118
<b>5.3.4 Otimização multivariada</b> .....	119
<b>5.3.5 Extração induzida por procedimento de quebra de emulsão sob condições otimizadas</b> .....	121
5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	122
<b>5.4.1 Curvas de pirólise e atomização</b> .....	122
<b>5.4.2 Otimização da extração induzida por quebra de emulsão</b> .....	126
<b>5.4.3 Avaliação do efeito de matriz</b> .....	129
<b>5.4.4 Características analíticas e aplicação do método</b> .....	131
<b>5.4.5 Teste de Robustez</b> .....	135
<b>5.4.6 Teste de estabilidade da amostra e de eficiência de extração</b> .....	136
<b>5.4.7 Comparação das concentrações encontradas com valores da literatura</b> .....	139

5.5 CONCLUSÃO .....	139
<b>CAPÍTULO 6</b> .....	140
<b>6 CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	141
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	143
<b>APÊNDICE A – ARTIGO PUBLICADO NO MICROCHEMICAL JOURNAL</b>	157
<b>APÊNDICE B – ARTIGO PUBLICADO NA APPLIED APECTROSCOPY REVIEWS</b> .....	158
<b>APÊNDICE C – ARTIGO PUBLICADO NA APPLIED SPECTROSCOPY REVIEWS</b> .....	159
<b>APÊNDICE D – ARTIGO PUBLICADO NA FUEL</b> .....	160

## CAPÍTULO 1



### **1 ESTRATÉGIAS ANALÍTICAS PARA A DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO E NÍQUEL EM AMOSTRAS DE INTERESSE DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO: UMA BREVE REVISÃO**

## 1.1 AMOSTRAS DE INTERESSE DA INDÚSTRIA DO PETRÓLEO

O setor de petróleo, gás e biocombustíveis envolve uma rede complexa de materiais e substâncias das quais se tem interesse em caracterizar quimicamente. Informações sobre a qualidade dos produtos, avaliação de contaminação e produção de resíduos tóxicos podem ser requeridas para amostras de petróleo bruto, combustíveis derivados de petróleo, solventes, destilados do petróleo, asfalto, coque, nafta, gás liquefeito de petróleo (GLP), água produzida e águas residuais [1].

A ANP (Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) define petróleo como sendo um material fóssil, oleoso e inflamável, de alto valor energético, geralmente menos denso do que a água, com cheiro característico e coloração que pode variar do incolor até o preto [2]. O petróleo é uma combinação complexa de hidrocarbonetos, podendo conter também quantidades pequenas de compostos de nitrogênio, oxigênio, enxofre e íons metálicos. A composição química do petróleo pode variar em função da origem do petróleo. O elemento predominante é o carbono (82-84%); contendo também hidrogênio 12%; enxofre 1,5%, nitrogênio (0,3-4%); oxigênio (1%); sais (0,5%) e metais (0,5%) [3]. Dentre os metais presentes no petróleo, o Ni e V são os de maior interesse, pois seus níveis de concentração estão relacionados com a sua qualidade. Outros metais também podem ser encontrados, tais como: cobre, chumbo, ferro, magnésio, sódio, molibdênio, zinco, manganês, cromo, cobalto, antimônio, urânio, alumínio, titânio, bário, gálio, prata e arsênio [4].

A gasolina também tem composição complexa por se tratar de uma mistura hidrocarbonetos de 4 a 12 carbonos com proporções diferentes. A composição final depende de vários fatores como a origem do petróleo e os processos de produção (destilação ou craqueamento) [5, 6]. A gasolina é o segundo combustível fóssil mais consumido no Brasil, perdendo apenas para o óleo diesel. O óleo diesel é um combustível líquido derivado de petróleo, composto por hidrocarbonetos com cadeias de 8 a 16 carbonos e, em menor proporção, nitrogênio, enxofre e oxigênio. O óleo diesel é constituído de uma fração intermediária da destilação atmosférica com correntes oriundas de outras unidades da refinaria. Um dos principais parâmetros de qualidade do óleo diesel é o teor de enxofre [2]. Outro combustível de grande importância comercial é o gás natural (GN) de petróleo. Segundo a definição da ANP, o GN é composto por hidrocarbonetos que permanecem em estado gasoso nas condições

atmosféricas normais [7]. É essencialmente composto pelos hidrocarbonetos metano, com teores acima de 70%, seguida de etano e, em menores proporções, o propano, usualmente com teores abaixo de 2%. A qualidade do GN comercializado em território nacional é estabelecida pela Resolução ANP nº 16/2008 [8], da qual se destacam como principais itens de controle de qualidade o poder calorífico superior (PCS), o índice de Wobbe, o número de metano e os pontos de orvalho de água (POA) e de hidrocarbonetos (POH). Além dessas características, a composição do gás também é monitorada para os teores de metano e etano, mínimo e máximo respectivamente.

Outra amostra de grande interesse da indústria do petróleo é a água produzida de petróleo ou, simplesmente, água produzida (AP). A água produzida é a água aprisionada nas formações subterrâneas que é trazida à superfície (por injeção de água de mar no poço) juntamente com petróleo e gás durante as atividades de produção desses fluidos. Entre os aspectos da água produzida que merecem atenção estão os seus elevados volumes de produção e a complexidade da sua composição [9]. O grande volume de água produzida, os altos teores de contaminantes orgânicos e inorgânicos e a complexidade da matriz têm atraído a atenção dos químicos analíticos para o desenvolvimento de métodos para determinação, principalmente, de metais tóxicos devido aos impactos ambientais que eles podem causar [10].

Águas de outras fontes subterrâneas também pode interessar o setor petroquímico. Ocasionalmente, postos de lavagem de carros e postos de combustíveis, apresentam, em suas instalações, poços tubulares para a obtenção de água e consumo nas atividades diárias. Estes poços tubulares representam uma via de contaminação direta dos lençóis freáticos pelos ambientes de óleos e combustíveis residuais produzidos pelos postos automotivos. Observações *in loco* em postos revendedores de combustíveis comprovaram o risco potencial de contaminação do solo e dos poços perfurados através da grande incidência de vazamentos e derramamentos de resíduos nestes locais. Poços tubulares presentes nesses ambientes podem tornar-se estações de monitoramento da qualidade da água dos aquíferos locais. Contudo, poucos trabalhos científicos têm se preocupado em estudar esse tipo de matriz. Normalmente, águas subterrâneas não impactadas, têm teores de metais muito baixos.

A determinação de elementos em níveis traços não é uma tarefa fácil. Para a determinação de metais em baixos níveis seja em amostras de petróleo e derivados ou amostras ambientais de interesse da indústria de petróleo, etapas de pré-tratamento,

incluindo procedimentos de separação e pré-concentração, quase sempre são requeridos [11, 12].

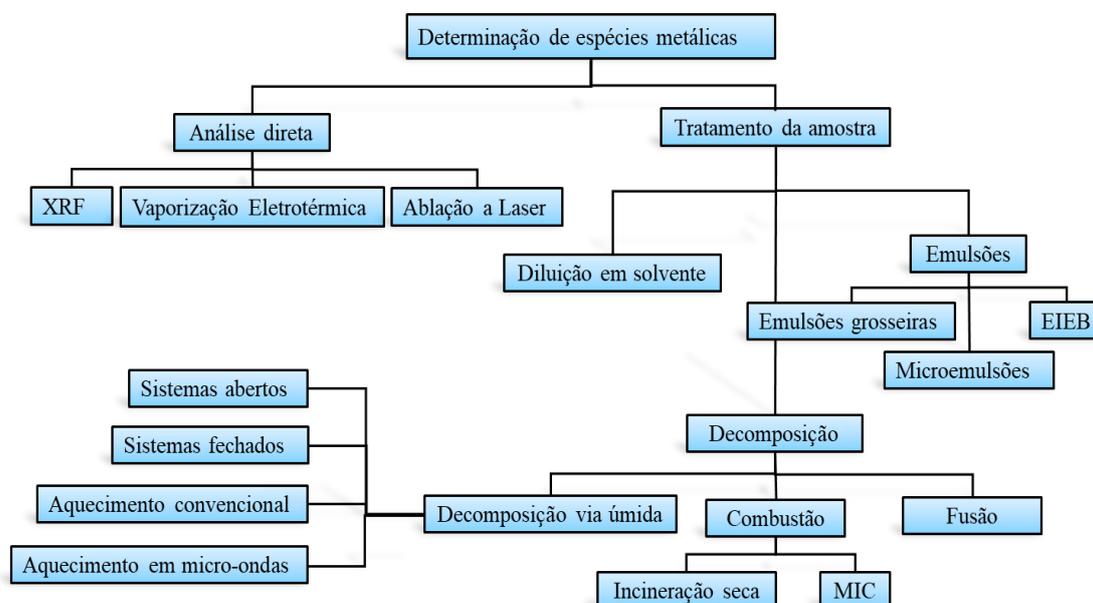
## 1.2 MÉTODOS DE PRÉ-TRATAMENTO DE AMOSTRAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS EM GASOLINA E OUTROS DERIVADOS DE PETRÓLEO

As amostras de petróleo, gasolina, diesel e outros derivados do petróleo possuem em sua composição uma quantidade muito grande de espécies químicas [13]. As baixas concentrações das espécies inorgânicas e a complexidade das matrizes derivadas de petróleo trazem dificuldades que exigem estratégias analíticas e o desenvolvimento de tecnologias capazes de superar as limitações em suas análises [14].

Diversas técnicas analíticas foram desenvolvidas com o objetivo de viabilizar a determinação de espécies químicas com limites de detecção (LOD) cada vez menores e possibilidade de aplicação em diferentes matrizes [12]. Mesmo com o avanço tecnológico nas últimas décadas, o emprego de algumas técnicas modernas de análise química no setor de petróleo e gás ainda é dispendioso e estimula fortemente o desenvolvimento de métodos capazes de realizar as análises químicas requeridas com precisão, sensibilidade e baixo custo. Muitos instrumentos que equipam os laboratórios de análises em petróleo e gás apresentam certa limitação quanto a introdução da amostra sem prévio tratamento. Quase sempre é necessário transformar a matriz original da amostra em uma forma mais conveniente para que a determinação do analito seja possível [15]. A Figura 1.1 apresenta de forma esquemática as principais estratégias analíticas para a preparação de amostras de interesse da indústria do petróleo para a determinação de metais.

Considerando que as técnicas instrumentais disponíveis já estão bem estabelecidas, entende-se que as estratégias para o preparo de amostras de interesse do setor de petróleo e gás são as etapas mais críticas no processo de análise [16, 17, 18]. É na etapa de preparação da amostra que a maioria dos erros acontecem. A metodologia adotada depende da técnica que será usada, da quantidade e natureza da amostra, disponibilidade de reagentes, dos níveis de sensibilidade, limite de detecção, precisão e exatidão que são requeridos, do tempo de preparo da amostra, da natureza do analito, entre outros fatores [19]. Neste tópico, apresenta-se os principais métodos de preparo de

amostras que foram abordados em recentes publicações. Destaca-se as técnicas que foram utilizadas para a determinação do vanádio e níquel nas diferentes amostras de interesse da indústria do petróleo.



**Figura 1.1** Estratégias analíticas adotadas para determinação de espécies metálicas em amostras de interesse da indústria petrolífera. XRF: fluorescência de raios X; EIEB: extração induzida por quebra de emulsão; MIC: combustão induzida por microondas. Fonte: Autoria própria

## 1.2.1 Decomposição

### 1.2.1.1 Decomposição por via seca

A decomposição por via seca compreende em eliminar o máximo possível dos componentes da matriz da amostra, através da fusão ou calcinação, sem que haja perda significativa do analito. A calcinação por combustão ou pirólise, consiste em aquecer a amostra em forno mufla em presença do ar em temperaturas no intervalo de 400 a 800 °C a fim de oxidar e remover os seus constituintes orgânicos. A combustão em frascos abertos é o método mais antigo, simples e bem estabelecido de decomposição de amostras com alto teor de compostos orgânicos. Contudo, ele tem sido raramente aplicado devido as seguintes desvantagens: perda de elementos voláteis (Hg, B, Zn, Cd, In, Te, As, Sb e Cu), lentidão, maior possibilidade de ocorrer contaminação e dificuldade de dissolver as cinzas resultantes do processo [20]. Como o vanádio e níquel não apresentam volatilidade apreciável (a não ser a fração que se liga a compostos orgânicos como as porfirinas) e apresentam baixa contaminação, a combustão pode ser

considerada como um método de decomposição visando suas determinações. Alguns procedimentos padrão tradicionais de decomposição de amostras de petróleo e derivados por combustão são adotados pela *American Society for Testing and Materials* (ASTM) [21, 22]. Neste, a amostra é pirolisada em cadinho aquecido em mufla a 250 °C por 1 h e, em seguida, a 600 °C por 4 h, reduzindo o material a cinzas e destruindo grande parte da matéria orgânica. Esse material deve ser dissolvido com ácidos minerais fortes. Alternativamente, a amostra pode ser tratada com ácido sulfúrico a quente e aquecida até evaporação e queima total.

Recentemente, métodos de combustão baseados em sistemas fechados, frascos de combustão, decomposição a baixa temperatura com oxigênio excitado (*Cool Plasma Asher*), sistemas dinâmicos, bombas de combustão, combustão induzida por micro-ondas, entre outros, vêm sendo propostos no intuito de melhorar o desempenho da decomposição da amostra [23, 24, 25, 26]. Em busca realizada na base de dados da *Web of Science* [27], no período de 2000 a 2016, apenas dois artigos, que empregaram a decomposição por via seca para a determinação de vanádio em amostras de petróleo ou derivados de petróleo, foram encontrados. Melo et al. descreveram a determinação de Ni, V e S em resíduos de destilação atmosférico e resíduos de destilação a vácuo de petróleo utilizando a espectrometria de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP OES), depois da decomposição da amostra por combustão induzida por micro-ondas. Os autores ressaltaram as dificuldades encontradas nos métodos tradicionais preconizados nas normas ASTM D5863-00, que foram reaprovados em ASTM D5863-00a2016 [22] e ASTM D5708-02, já atualizada para ASTM D5708-15 [28]. Em ambos os casos, é sugerida a decomposição da matriz por combustão utilizando ácido sulfúrico e temperaturas em torno de 550 °C. Contaminação da amostra, perda de analitos voláteis e aumento da viscosidade provocada pelo excesso de ácido são algumas interferências notadas quando se utiliza técnicas espectrométricas.

A combustão induzida por micro-ondas tem sido amplamente utilizada como estratégia de abertura de amostras, principalmente, para a determinação por ICP OES por promover uma digestão com alta eficiência em diferentes matrizes, rapidez, uso de poucos reagentes e com baixos níveis de contaminação [29, 30, 31, 32].

A fusão é um método de decomposição realizado por aquecimento da amostra à alta temperatura na presença de um reagente chamado fundente. A fusão é aplicada para amostras que são pouco solúveis em ácidos ou bases ou que possuem a cinética das

reações de dissoluções muito lentas, desta forma, não sofrendo a decomposição total de sua matriz. Geralmente, utiliza-se reagentes fundentes, tais como hidróxidos de metais alcalinos e carbonatos. A vantagem da decomposição por fusão é a possibilidade de promover uma pré-concentração do analito, pois o resultado esperado é uma pequena quantidade solúvel de óxidos ou carbonatos dos analitos de interesse. A necessidade de altas temperaturas para a fusão inviabiliza a determinação de espécies voláteis na amostra [33, 34]. Atualmente, a preparação de amostra de petróleo e derivados por fusão é pouco usada visto que decomposição por fusão é mais adequada para amostra sólidas de difícil digestão, tais como silicatos, óxidos, cerâmicas, amostras de solo e minerais. O petróleo bruto, coque, asfalto, gasolina, diesel e outros derivados, apesar de terem um alto teor de carbono, são possíveis de sofrerem digestão ácida. Com exceção do coque e asfalto, que em condições normais, são sólidos, as demais matrizes são preferencialmente tratadas por outros procedimentos. Aydin et al. descreveram a determinação de frações de vanádio em asfalto, utilizando a fusão como uma das etapas de preparação da amostra. As determinações foram feitas por ICP OES [35]. A ASTM tem sugerido métodos oficiais para a determinação de metais traços em coque de petróleo onde a preparação da amostra envolve a fusão.

Na norma ASTM D5600–14, é sugerida a determinação de metais em coque de petróleo por fusão em temperatura de 700 °C, utilizando borato de lítio e posterior dissolução em HCl diluído. A determinação é feita por ICP OES [36]. A norma ASTM D5056–15, também, sugere a determinação de metais traço em coque de petróleo utilizando a decomposição por fusão do tetraborato de lítio ( $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ) ou metaborato de lítio ( $\text{LiBO}_3$ ) à 525 °C e dissolução em HCl diluído para determinação por espectrometria de absorção atômica (AAS) [37]. Também é sugerido na ASTM D6376-10, a determinação de metais em coque utilizando a espectrometria de fluorescência de raios X por energia dispersiva (EDXRF), mas sem a necessidade de modificação da matriz [38].

Uma desvantagem para os métodos apresentados nas normas descritas acima são os altos limites de detecção, que podem variar de 2 a 20 mg L<sup>-1</sup>, enquanto, em derivados de petróleo, concentrações de vanádio, cobre e níquel podem estar na ordem de µg L<sup>-1</sup>.

Também é sugerida a diluição da amostra calcinada ou fundida, com solventes apropriados e determinação por ICP - MS. Entretanto, esse procedimento pode resultar

em interferências de transporte, produção de íons reduzida, baixa sensibilidade e instabilidade no plasma [24].

#### 1.2.1.2 Decomposição por via úmida

A decomposição por via úmida é uma das mais utilizadas e bem estabelecidas metodologias de digestão de amostras. Tem o objetivo de transformar matrizes complexas em matrizes mais simples, através da ação oxidativa de um ácido mineral forte, acelerada por alguma fonte de energia. Na Tabela 1.1 são apresentados os principais trabalhos publicados nos últimos anos em que se utiliza a decomposição por via úmida para a determinação de vanádio, níquel e outros analitos em amostras de interesse do setor de petróleo e gás. A decomposição via úmida pode ser realizado em sistemas abertos ou fechados; entretanto, todos os trabalhos listados na Tabela 1.1 fizeram uso da digestão em sistemas fechados. O pouco uso de sistemas abertos para digestão de amostras de petróleo e derivados, apesar do baixo custo e fácil operacionalização, provavelmente, se deve as desvantagens relacionadas com o aquecimento não uniforme, possibilidade de contaminação e possíveis perda de analito por volatilização ou projeção.

A partir da Tabela 1.1, pode-se observar duas fortes tendências para a determinação de vanádio e níquel em amostras de petróleos e derivados utilizando decomposição via úmida. A primeira é a utilização da fonte de radiação de micro-ondas para o desenvolvimento da digestão. A segunda é a utilização da técnica de ICP OES na determinação dos analitos.

O uso do ICP OES para a determinação de vanádio e níquel associado à decomposição prévia da amostra por via úmida foi predominante nos trabalhos listados na Tabela 1.1. Isso se deve, provavelmente, às vantagens da determinação multielementar por ICP OES. Em contrapartida, a técnica requer uma preparação mais cuidadosa da amostra, o que tem levado os pesquisadores a utilizarem predominantemente a digestão assistida por micro-ondas.

Também foi encontrada uma aplicação da espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por micro-ondas (MIP OES) para a determinação de Si, Fe e V em coque de petróleo, após digestão assistida por micro-ondas [39]. A técnica de MIP OES se diferencia da ICP OES, basicamente, por produzir um plasma induzido por micro-

ondas e não por rádio frequência. Apresenta a vantagem de ter o custo de operação equiparado à espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) e a capacidade de análise multielementar equiparado ao ICP OES [40].

Em outra aplicação, Sedykh et al. [43] utilizaram a espectrometria de absorção atômica por atomização eletrotérmica (ET AAS) e ICP OES para a determinação de V e Ni em óleo bruto. A preparação das amostras se deu por digestão ácida utilizando uma mistura de  $\text{HNO}_3$  e  $\text{H}_2\text{O}_2$  com aquecimento em autoclave. Melhores limites de detecção foram obtidos por ET AAS. A vantagem do uso da técnica ET AAS é o baixo consumo de amostra; possibilidade de amostragem direta; amostragem líquida, gasosa ou sólida; baixas interferências de matriz e poucos problemas com o transporte da amostra. Provavelmente, os pesquisadores não utilizaram uma metodologia mais eficiente para a digestão da amostra porque a ET AAS inclui etapas de secagem e pirólise que, quando bem estudados, promovem a destruição da matriz, substituindo muitas vezes algumas etapas de preparação da amostra. Mesmo com todas essas vantagens, quando se trata da determinação de vários analitos, a determinação multielementar no ET AAS pode ser morosa, fazendo alguns pesquisadores recorrerem à técnica de ICP OES.

**Tabela 1.1** Aplicações da decomposição via úmida para a determinação de vanádio, níquel e outros elementos em rochas e derivados de petróleo.

<b>Amostra</b>	<b>Analito</b>	<b>Procedimento</b>	<b>Condições utilizadas</b>	<b>Técnica</b>	<b>Limite de Detecção*</b>	<b>Referência</b>
Coque de petróleo	Si, Fe e V	Digestão por micro-ondas em sistema fechado	0,0500 g de amostra; 2,5 mL de HNO <sub>3</sub> (68%), diluição do digerido para 50 mL	MIP OES	0,040; 0,022 e 0,052 ng mL <sup>-1</sup>	[39]
Coque de petróleo	Ni, V e S	Digestão por ultravioleta ativada por micro-ondas.	4,0 mol L <sup>-1</sup> de HNO <sub>3</sub> ; 3,0 mL de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (30%); 500 mg de amostra e 60 min de aquecimento.	ICP OES	0,22; 0,12 e 8,7 µg L <sup>-1</sup>	[41]
Rocha geradora de petróleo	V, Ni, Co, Mn e Mo	Extração com surfactante não iônico assistida por irradiação de micro-ondas.	0,2 g de amostra; 10 ml polioxietileno (23) dodecil éter (Brij 35) 0,04 mol L <sup>-1</sup> ; temperatura: 200 °C e pressão: 195 psi; tempo de digestão: 40 min; 10 mL de polioxietileno (10) dodecil éter 0,04 mol L <sup>-1</sup> .	ICP OES	NI	[42]
Rocha geradora de petróleo	V, Ni, Co, Mn, e Mo	Digestão ácida assistida por irradiação de micro-ondas	0,2 g de amostra; 3,0 mL de HNO <sub>3</sub> (55%) 1º etapa: 1,0 mL HCl (32%); 2,0 mL HF (40%); temperatura de aquecimento e pressão: 200 °C e 241 psi; rampa 10 – 30 min. 2º etapa: 2,0 mL H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (4%); temperatura: 155°C e rampa 5 – 25 min.	ICP OES	NI	[42]
Petróleo bruto	Ni e V	Mineralização em autoclave	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + HNO <sub>3</sub> 10 min; H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 15 min.	ETAAS, ICP OES,	0,10; 1,25 g t <sup>-1</sup>	[43]

\* Os valores de limites de detecção aparecem na mesma ordem com que os analitos são identificados na segunda coluna. NI = Não informado. Fonte: Autoria própria.

## 1.2.2 Emulsificação

### 1.2.2.1 Por emulsões comuns e microemulsões

As emulsões são dispersões coloidais polifásicas, geralmente turvas ou leitosas, instáveis termodinamicamente, resultante da mistura de líquidos pouco miscíveis entre si. Formam gotículas de tamanho entre 0,5 a 50  $\mu\text{m}$ . As microemulsões, por sua vez, são estáveis termodinamicamente e apresentam aspecto translúcido. Formam gotículas de tamanho que varia entre 0,01 a 0,10  $\mu\text{m}$  [44].

Os sistemas emulsificados têm sido amplamente explorados como estratégias para preparação de amostras para análise. As emulsões e microemulsões são especialmente aplicadas em amostras de alto teor de substâncias orgânicas, tais como petróleo bruto [45, 46], derivados de petróleo [47], óleos [48], biocombustíveis [49] e alimentos [50], porque transformam a natureza da matriz de forma a adaptá-la às limitações instrumentais das técnicas (para análises de amostras com alta carga de substâncias orgânicas), tais como: ICP OES; espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e F AAS, evitando assim a necessidade de etapas de decomposição da matriz. As emulsões e microemulsões também podem ser requeridas para a estabilização, conservação ou homogeneização de amostras que apresentam volatilidade, alta viscosidade ou instabilidade [51]. Como pode ser observado nas Tabelas 1.2 e 1.3, os trabalhos publicados, envolvendo a formação de emulsões ou microemulsões, têm utilizado, em sua grande maioria, a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) para a determinação dos analitos. A MIP OES também é reportada em trabalhos que envolve a determinação de mais de três analitos. Nota-se que a escolha da técnica depende, além de outras coisas, do número de analitos a serem determinados. O tempo de análise por GF AAS, envolvendo muitos analitos, pode ser muito demorado, resultando numa frequência analítica muito baixa.

Muitas vantagens podem ser descritas no uso de sistemas emulsificados para a preparação de amostras, especialmente para amostras de interesse do setor de petróleo e biocombustíveis [52]. A emulsificação constitui uma alternativa aos métodos oficiais porque suprimem a necessidade da digestão durante a etapa de preparação da amostra [51]; viabiliza a introdução direta de amostras, mesmo as de alto teor orgânico, em instrumentos como F AAS, ICP OES, ICP-MS e a cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), porque altera as características físico-químicas da matriz, tais como

tensão superficial, viscosidade e densidade [53]; e promove a estabilização e conservação de amostras para um armazenamento e análise mais cômoda e eficiente, evitando, perdas por precipitação e volatilização. Outra importante vantagem é a possibilidade de realizar curvas de calibração a partir de padrões metálicos aquosos, reduzindo os custos de análises com uso de padrões orgânicos [54]. A emulsificação possibilita, ainda, a extração do analito de uma fase orgânica de matriz complexa para uma fase aquosa de matriz menos complexa com relativa eficiência após promover o contato e solubilização entre as fases imiscíveis [55].

**Tabela 1.2** Aplicações de emulsões comuns para a determinação de vanádio e níquel (entre outros elementos) em derivados de petróleo.

<b>Amostra</b>	<b>Analito</b>	<b>Procedimento</b>	<b>Parâmetros avaliados</b>	<b>Técnica</b>	<b>Limite de Detecção*</b>	<b>Referência</b>
Petróleo bruto e frações de petróleo	V e Ni	Formação de emulsão O/W	1,0 mL de xileno; 100 µL de Triton X-100 e água deionizada; agitação manual, 2 min e banho de ultrassom	GF AAS	0,06 e 0,02 µg g <sup>-1</sup>	[15]
Gasolina, diesel e condensado de petróleo	V	Formação de emulsão	1,0 mL de amostra; 500 µL HNO <sub>3</sub> conc.; ultrassom 10 min; 500 µL Triton X-100; água pura até 5 mL; ultrassom 45 min	GF AAS	2,7 µg L <sup>-1</sup>	[54]
Gasolina	Mo e V	Formação de emulsão	0,5 mL HNO <sub>3</sub> ; 1 mL de gasolina; 1 mg brometo de N-cetilpiridina; sonicação por 5 min	GF AAS	0,3 e 3,1 µg L <sup>-1</sup>	[56]
Petróleo Bruto	Ni e V total e frações não voláteis	Formação de emulsão O/W	25-300 mg da amostra; 1,0 mL de xileno 100 µL HNO <sub>3</sub> conc.; 2.0 mL de Triton X-100 5% (v/v); sonicação por 5 min	HR-CS GF AAS	3,0 e 1,0 µg g <sup>-1</sup>	[57]

\* Os valores de limites de detecção aparecem na mesma ordem com que os analitos são identificados na segunda coluna. Fonte: Autorial própria

**Tabela 1.3** Aplicações de microemulsões para a determinação de vanádio e níquel (entre outros elementos) em derivado de petróleo.

<b>Matriz</b>	<b>Analitos</b>	<b>Descrição do procedimento</b>	<b>Parâmetros avaliados</b>	<b>Técnica</b>	<b>Limite de Detecção*</b>	<b>Referência</b>
Asfalteno e diesel	V	Microemulsões sem detergente	Amostra; propan-1-ol e HNO <sub>3</sub> 6 mol L <sup>-1</sup> 10: 83: 7 (v/v/v) e 40: 55: 5 (v/v/v).	GF AAS	5 e 4 µg L <sup>-1</sup>	[58]
Gasolina	Cr, Ni, Pb e V	Microemulsão	0,5 mL de gasolina + 0,5 mL HNO <sub>3</sub> 20% (v/v) + 0,5 mL de Triton x-100 + 8,5 mL de n-propanol	MIP OES	0,9; 20, 60 e 3,0 µg L <sup>-1</sup>	[59]
Óleo combustível	V	Microemulsão	0,1 g de amostra + 2 mL de xileno + 0,5 mL HNO <sub>3</sub> conc. + ultrassom; 0,5 mL de água; 2,0 mL de MIBK + 10,0 mL propanol.	GF AAS	0,10 µg g <sup>-1</sup>	[60]

\* Os valores de limites de detecção aparecem na mesma ordem com que os analitos são identificados na segunda coluna. Fonte: Autoria própria.

### 1.2.3 Amostragem direta e diluição de amostra

A necessidade de informações rápidas ou em tempo real exige dos laboratórios de análises química, metodologias mais precisas e rápidas [61]. A amostragem direta é uma alternativa que envolve um menor número de etapas durante a preparação da amostra e, por isso, pode se apresentar com um procedimento mais rápido, envolvendo muitas vezes apenas uma etapa de diluição da amostra. Na Tabela 1.4 são apresentados alguns trabalhos publicados para a determinação de vanádio, níquel e outros analitos em amostras de petróleo ou derivados utilizando amostragem direta. É possível destacar a utilização de técnicas espectrométricas tais como: ICP OES, ICP-MS, EDXRF, F AAS, espectrometria de emissão óptica com plasma induzido a laser (LIBS), MIP OES, cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (CG ICP-MS), GF AAS, espectrometria de absorção atômica de fonte contínua e alta resolução (HR-CS AAS), espectrometria de emissão atômica com filamento de tungstênio (WC AES).

Donati et al. descreveram a determinação de Cr, Ni, Pb e V em etanol e gasolina utilizando MIP OES após diluição direta ou formação de microemulsão. Os pesquisadores ressaltaram a facilidade operacional e a alta frequência analítica alcançada com a metodologia de simples diluição no caso do etanol e com a formação de microemulsão para a análise da gasolina [59]. Poirier et al. descreveram um procedimento analítico para a determinação de V, Ni, Ca e Fe em amostras de petróleo bruto utilizando apenas diluição da amostra e determinação por ICP OES e ICP MS. Os pesquisadores descreveram as vantagens e desvantagem da amostragem direta. Entre as desvantagens estão a perda de sensibilidade causada pela diluição da amostra, interferências com o transporte da amostra, efeito de matriz e incompatibilidade do solvente com o sistema de aspiração ou nebulização de alguns instrumentos de análises. Estes inconvenientes podem ser resolvidos selecionando-se uma técnica analítica adequada, com sensibilidade compatível e a necessidade de escolha correta do sistema de introdução da amostra e modificações adequadas na configuração dos instrumentos de análise [61].

O método de amostragem direta para determinação de metais em amostras de petróleo e derivados são amplamente sugeridos pelos métodos oficiais ASTM, mais sofrem ressalvas quanto a faixa de concentração dos analitos. As técnicas mais

comumente sugeridas são o ICP OES e ICP-MS [62]. Trichard et al. e Martínez et al. [18, 70] descreveram metodologias para determinação de Ni e V em derivados de petróleo baseados na espectroscopia de emissão com plasma induzido a laser (LIBS). Os pesquisadores descreveram as vantagens do LIBS comparado com outras técnicas, i.e., baixos limites de detecção, mínima manipulação da amostra e boa frequência analítica. No entanto, a técnica encontra algumas desvantagens que devem ser levadas em consideração. A falta de homogeneidade da amostra e variações de faíscas do laser e do plasma podem provocar interferências na medida limitando a reprodutibilidade.

Um dos principais atrativos da amostragem direta é a redução de tempo de análise elevando a capacidade de processar um elevado número de amostras em um tempo menor e com precisão aceitável [61]. A injeção direta, especialmente de hidrocarbonetos em instrumentos que utilizam sistemas de aspiração e nebulização de amostras, tais como F AAS, ICP OES, ICP MS, HPLC, quase sempre, requer a diluição da amostra com determinados solventes [63].

Deve-se atentar para a escolha apropriada do solvente, pois este deve ser compatível com o método e com a técnica analítica escolhida. O solvente deve apresentar alto grau de pureza e não pode interferir na estabilidade ou na composição química da matriz original. Contudo, é importante enfatizar que a solubilização da amostra pode resultar em um fracionamento potencial da analito ou até mesmo a sua perda. Além disso, é desejável usar um solvente com baixa toxicidade e alta inércia em relação à amostra [20].

**Tabela 1.4** Aplicações de amostragem direta para a determinação de vanádio (entre outros elementos) em derivado de petróleo.

Amostra	Analitos	Procedimento	Parâmetros avaliados	Técnica	Limite de Detecção*	Referência
Petróleo bruto	V e Ni	Ablação a laser após encapsulamento do óleo bruto em xerogéis de Zr.	0,5 g de amostra suspensa em diclorometano; 1,8 µL TPOZ (zirconium n-propoxide 70%) e Tergitol 70%	LIBS	7 e 4 µg g <sup>-1</sup>	[18]
Etanol	Cr, Ni, Pb e V	Amostragem direta com diluição em HNO <sub>3</sub>	Diluição 1:10 v/v etanol combustível em HNO <sub>3</sub> 1% v/v.	MIP OES	0,7; 20; 40 e 0,3 µg L <sup>-1</sup>	[59]
Petróleo bruto	V, Ni, Ca e Fe	Amostragem direta após diluição em <i>o</i> -xileno	<i>o</i> -xileno em diferentes proporções	ICP OES e ICP-MS	ICP OES: 20,00; 20,00; 20,00; 20,00 µg kg <sup>-1</sup> ICP-MS: 0,26; 0,22; 2,16; 1,62 µg kg <sup>-1</sup>	[61]
Biodiesel	Na, K, Cr e V	Diluição com metano/etanol e amostragem direta	Diluição 1:1(v/v) biodiesel/etanol ou biodiesel/metanol	WC AES	20, 70, 70 e 90 µg kg <sup>-1</sup>	[63]
Petróleo bruto	S, Ca, Fe, Ni e V	Amostragem direta após diluição em tolueno	Aquecimento da amostra até 60 °C; 500 µL da amostra; 1,5 mL de tolueno.	EDXRF e F AAS	2,1; 2,2; 1,7 e 1,9 µg g <sup>-1</sup>	[64]

Petróleo bruto e frações	Porfirinas de Ni e V	Amostragem direta com diluição em dissulfureto de carbono	Injeção direta da amostra com rampa de aquecimento para a produção das frações de destilação.	GC-ICP-MS	NI	[65]
Biodiesel, diesel, querosene, etanol e gasolina	Ni, V e Mn	Amostragem direta com diluição em vários solventes	Xileno; querosene; nonano; undecano e hexadecano	ICP-MS	80; 80 e 140 ng L <sup>-1</sup>	[66]
Petróleo bruto	V e Co	Amostrador sólido	0,6 a 0,8 mg de amostras e homogeneização em banho de ultrassom	HR-CS AAS	1,2 e 8 mg kg <sup>-1</sup>	[67]
Petróleo	Cu, Fe e V	Amostragem direta	Uso de modificador Pd + Triton X-100	GF AAS	10;200;800 pg	[68]
Petróleo bruto	Ni e V	Amostrador sólido	Modificador 40 µL de 0,5 g L <sup>-1</sup> Pd com 0,05% Triton X-100	GF AAS	0,02 e 0,06 µg g <sup>-1</sup>	[69]
Derivados de petróleo	Ni e V	Microamostragem e ablação a laser	Número de pulsos do laser; tempo de integração	LIBS	7 mg kg <sup>-1</sup> e 31 mg kg <sup>-1</sup>	[70]

\* Os valores de limites de detecção aparecem na mesma ordem com que os analitos são identificados na segunda coluna. NI: Não informado  
Fonte: A autoria própria.

## 1.3 MÉTODOS DE SEPARAÇÃO E PRÉ-CONCENTRAÇÃO

### 1.3.1 Extração líquido – líquido

A extensão segundo a qual os solutos, inorgânicos ou orgânicos, distribuem-se entre duas fases líquidas pouco miscíveis difere significativamente e essas diferenças têm sido empregadas por décadas para realizar separações de espécies químicas [71]. A extração líquido-líquido (ELL) consiste em transferir espécies químicas de uma fase líquida para outra, segundo o coeficiente de distribuição da espécie de interesse entre os dois líquidos pouco miscíveis. Em geral, é um método simples e pode ser aplicado para a determinação de vários tipos de analitos, orgânicos ou inorgânicos em diferentes matrizes.

A vantagem atribuída a aplicação da ELL em amostras de petróleo e derivados se deve ao fato de promover a transferência dos analitos de uma matriz considerada complexa para uma matriz escolhida conforme a adequação da técnica de determinação [72]. A extração de metais por ELL é, geralmente, realizada com a agitação vigorosa da amostra com um solvente adequado. Soluções diluídas de ácido minerais e ácidos orgânicos são frequentemente utilizadas. Um dos problemas da ELL, quando aplicados em amostras orgânicas, tais como petróleo e derivados, é a baixa recuperação do analito para a fase aquosa. Este problema tem sido superado com o acoplamento de sistemas para a aumentar a eficiência da extração, tal como o uso de energia de ultrassom [73].

Poucos trabalhos têm sido encontrados na literatura abordando a ELL para a determinação de vanádio ou níquel em matrizes de petróleo ou derivados. Shiraishi et al. descreveram procedimentos para extração de metais em óleos brutos e resíduos de petróleo utilizando fotorreação e extração líquido-líquido. O método foi aplicado para a extração de vanádio (IV) e tetrafenilporfirina de níquel. Os pesquisadores alcançaram eficiência de extração de 93% para o vanádio e 98% para o níquel, no caso de resíduos de destilação atmosférico, e 73% e 85%, respectivamente, para resíduos de destilação a vácuo [74]. A desvantagem do método é a necessidade de promover uma reação fotoquímica para transformar os íons de vanádio e níquel em metaloporfirinas, o que demanda mais consumo de reagentes, tempo e maior manipulação da amostra. As determinações de metais em amostras de interesse da indústria do petróleo, bem como as análises em geral, sugerem tendências de se utilizar metodologias com o menor consumo de reagentes, menor manipulação das amostras e maior frequência analítica.

### 1.3.2 Extração em fase sólida

A extração em fase sólida (SPE), *do inglês solid phase extraction*, é uma técnica de separação líquido-sólido extensamente usada para extrair analitos semivoláteis, não voláteis ou íons metálicos de amostras líquidas. Também pode ser usada para amostras sólidas pré-extraídas com solventes [75]. Diversos trabalhos têm sido reportados na literatura utilizando a SPE para a determinação de diversos analitos em diferentes matrizes. Alguns desses trabalhos descrevem a determinação de vanádio e outros analitos em amostras de produtos petroquímicos. Nomngongo e colaboradores sugeriram a pré-concentração e determinação de Mo, Sb e V em gasolina utilizando extração em fase sólida. Colunas de pré-concentração foram preparadas com Dowex 50W-x8 e Dowex 1-x8, sendo os analitos eluídos com HNO<sub>3</sub> [76]. Os Analitos foram determinados por ICP OES. Uma comparação com outros trabalhos que utilizaram métodos diferentes para a determinação de V em matrizes de petróleo ou derivados mostrou vantagens da extração em fase sólida, principalmente, nos valores de limite de detecção e quantificação. A grande vantagem da EFS é possibilidade de promover pré-concentração dos analitos, além de permitir, em alguns casos, a determinação seletiva de analitos ou até mesmo a especiação. Ressalta-se também o menor consumo de reagentes, comparados com outros procedimentos, facilidade de automação, altas porcentagens de recuperação de analito, menor volume de resíduos gerados e a disponibilidade de uma variedade de equipamentos e insumos comerciais [75].

Em trabalho publicado por Aliakbari et al., um polímero de nanopartículas com íons magnéticos impressos foi produzido para a determinação de V em petróleo bruto por ET AAS. O polímero foi preparado utilizando o 3-(trietoxisil) propil metacrilato como sorvente, etileno glicol dimetacrilato, como reticulante e o complexo de vanádio (IV) com 1-(2-piridilazo-2-naftol). A grande vantagem do método é a extração seletiva dos íons de vanádio [77]. Os autores relatam altos fatores de pré-concentração, sensibilidade e seletividade. O limite de detecção foi de 20 ng mL<sup>-1</sup>, e recuperação de 99,4%. As desvantagens do método estão na baixa frequência analítica e o número de etapas para preparação da amostra até a análise.

Oliveira et al. também relataram procedimentos detalhados para a separação e pré-concentração de vários analitos, incluído o vanádio, a partir de matrizes de água produzida, utilizando a extração em fase sólida. Três mini-colunas empacotadas com resina de iminodiacetato (Toyopearl AF-Chelate-650M), 8-hidroxiquinolina imobilizada

em Toyopearl e 8-hidroxiquinolina em sílica foram produzidas e aplicadas às amostras com vazões otimizadas com os analitos, posteriormente eluídas com HNO<sub>3</sub>. Os analitos foram determinados por ICP OES [78]. A vantagem do método descrito é a separação e pré-concentração de vários analitos simultaneamente. O método permitiu a determinação de Cd, Pb, Ni, Zn, U, Mo, Fe, Co, V e Mn, mesmo para os analitos em baixas concentrações nas amostras, pois apresentou limites de detecção adequados para a análise de quantidades traços desses metais.

### **1.3.3 Extração no ponto nuvem**

O ponto nuvem é um fenômeno em que uma solução aquosa de surfactante se torna turva por adição de uma substância apropriada ou por alteração de alguma de suas propriedades, como a temperatura ou pressão [79]. A turbidez está associada à temperatura mínima em que o surfactante atinge seu ponto nuvem. Ponto nuvem é a temperatura na qual uma solução aquosa de surfactante não iônico ou zwitteriônico se torna turvo devida à segregação da fase aquosa da fase micelar [80, 81]. No ponto nuvem, a solução separa-se em fases distintas: uma fase rica em surfactante e de pequeno volume, geralmente carregando o analito de interesse, que pode ter caráter orgânico ou inorgânico; e outra fase aquosa de grande volume com baixas concentrações do analito antes nela presente [82].

A extração no ponto nuvem (CPE) é na verdade uma modalidade de extração líquido-líquido, com peculiaridades que a tornam mais interessante que as extrações líquido-líquido convencionais, tais como: baixo volume de amostra; baixa toxicidade dos reagentes; baixa inflamabilidade dos solventes orgânicos, fácil operação, baixo custo, alta frequência de amostragem, altos valores de recuperação e fator de enriquecimento [83, 84, 85]. O procedimento de CPE permite a utilização de qualquer técnica analítica para a determinação dos analitos, pois permite a transferência do analito da matriz original para uma fase adequada a técnica que se queira utilizar.

Observa-se aplicações da CPE para a extração de vários analitos, incluído o vanádio, com o emprego de uma grande variedade de reagentes complexantes e surfactantes. As técnicas analíticas mais empregadas são a GF AAS [86], espectrometria de absorção atômica com forno de grafite com fonte contínua e alta resolução (HR-CS GF AAS) [82], ICP OES [87], F AAS [88] e espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-vis) [89]. Também é possível a utilização da HPLC, cromatografia gasosa (CG) e ICP-MS.

A maioria das aplicações da extração no ponto nuvem são voltadas para amostras ambientais e alimentos de matrizes aquosas [79]. Isso se deve, provavelmente, a limitação da técnica para as matrizes de alta carga de substâncias orgânicas apolares. O uso de surfactante em matrizes dessa natureza favorece a formação de emulsões ou microemulsões inviabilizando a formação do ponto nuvem. Outra limitação do método é a extração de espécies orgânicas polares em sistemas aquosos. Contudo, a síntese de surfactantes específicos pode minimizar essas limitações da aplicação da CPE [79].

### **1.3.4 Extração induzida por quebra de emulsão**

A maioria das técnicas utilizadas para a determinação de metais não toleram muito bem matrizes ricas em matéria orgânica. A presença de alto teor de matéria orgânica em amostras pode provocar ineficiência na nebulização e instabilidade na chama do F AAS, instabilidade no plasma das técnicas que utilizam essa fonte e pode afetar a eficiência de transporte de íons quando o carbono não oxidado é depositado nos cones e lentes do ICP-MS [90]. Todos esses problemas podem ser minimizados quando o analito está presente em meio aquoso. A EIEB é uma alternativa para tratamento de amostras que possuem alta carga de substâncias orgânicas em relação aos métodos de preparação de amostras convencionais, porque promove a extração e/ou pré-concentração dos analitos de interesse para uma fase aquosa.

De acordo com Delgado et al., o procedimento de quebra de emulsão foi descrito pela primeira vez para fins analíticos em 1990, para sistemas água/óleo (W/O). A metodologia consiste em adicionar um surfactante hidrofílico (desmulsificador ou agente desidratante) a emulsão. O desmulsificador mistura-se a interface com os tensoativos lipofílicos da fase orgânica promovendo a coalescência e separação das fases [91].

A extração induzida por quebra de emulsão (EIEB) vem sendo explorada para a determinação de metais em diversas matrizes orgânicas tais como: diesel [92], petróleo bruto [93], gasolina [94], biodiesel [95] e óleos comestíveis [96]. Nos procedimentos mais recentes, tem-se descrito o uso de surfactantes aniônicos tais como Triton X-114 e Triton X-100 acidificados com HNO<sub>3</sub>. Estas soluções são adicionadas as amostras e agitadas manualmente, por agitadores automáticos ou ainda submetidos a banhos de ultrassom, para a formação das emulsões [95, 96]. As emulsões são quebradas através de aquecimento ou centrifugação. A concentração do surfactante, concentração do HNO<sub>3</sub>, tempo de agitação ou de sonicação, temperatura de quebra e tempo de centrifugação são variáveis que são estudadas em função da matriz de interesse.

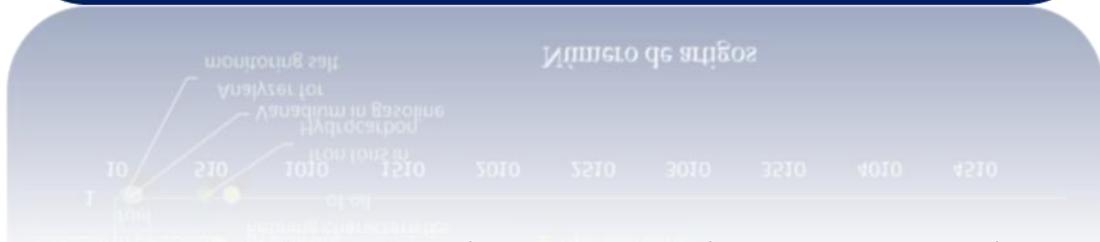
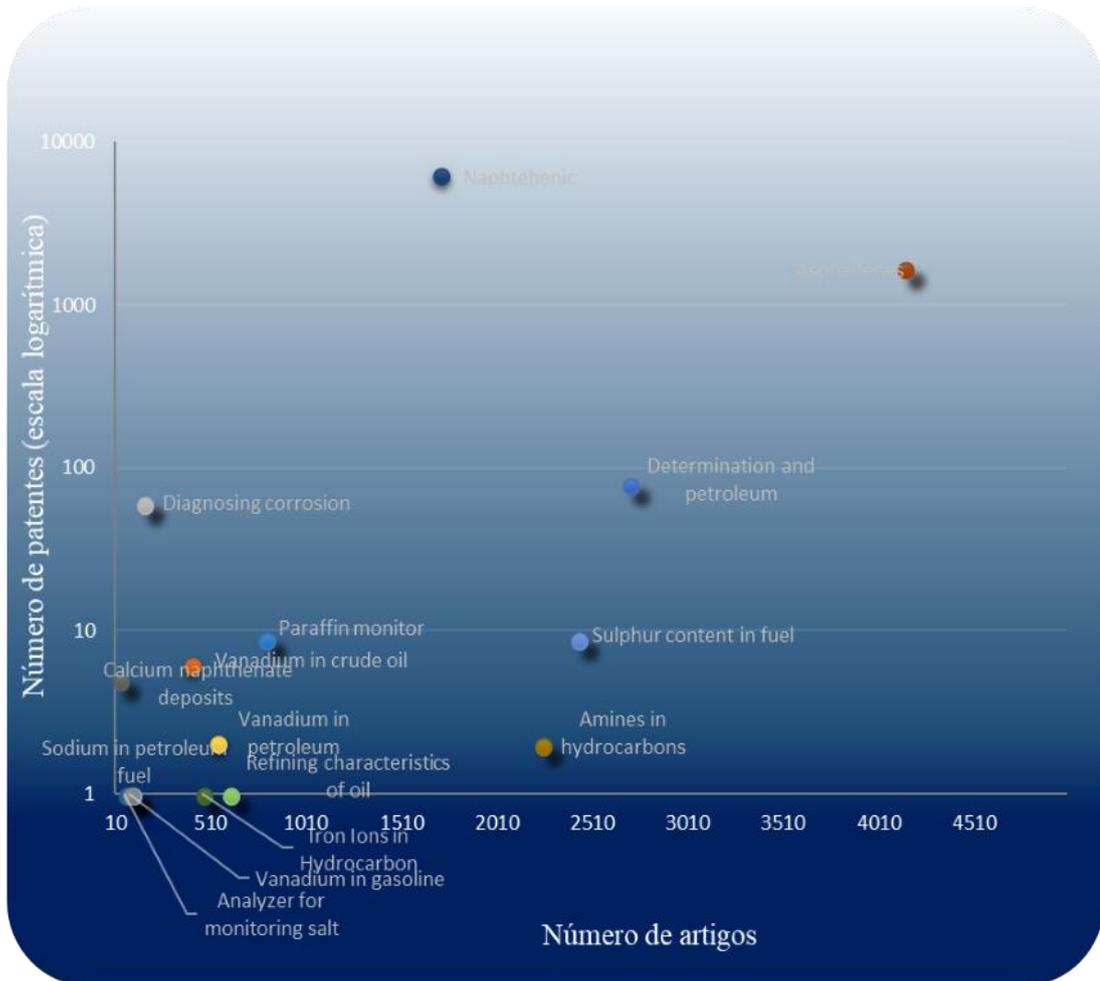
Descreve-se na literatura a determinação de metais tais como Al, Cu, Mn, Ni, Sn e V, em diesel utilizando técnicas como o ICP OES e ICP MS [45] após a extração induzida por quebra de emulsão. Os pesquisadores encontraram limites de detecção que variam de 22 a 88 ng L<sup>-1</sup> [96]. Cassella et al., também, propuseram a determinação de Cu, Fe, Ni e Pb em diesel por GF AAS, após extração induzida por quebra de emulsão. Os autores ressaltaram a simplicidade do desenvolvimento da metodologia e descreveram a possibilidade de se utilizar calibração externa com curva de calibração construída a partir de padrões aquosos [97].

#### 1.4 CONCLUSÃO

Devido à importância econômica e ambiental da determinação de metais em amostras de interesse no setor de petróleo, novos métodos foram desenvolvidos para a determinação de espécies inorgânicas tais como vanádio e níquel. Vários estudos propuseram métodos mais sensíveis com baixa interferência de matriz. Estudos envolvendo digestão ácida assistida por micro-ondas e amostragem direta foram mais frequentes. Métodos mais recentes envolvendo a formação de emulsões e microemulsões têm mostrado bons resultados e são relatados pelos pesquisadores como métodos alternativos com algumas vantagens sobre métodos mais tradicionais. Nos trabalhos com a finalidade de determinação multielementar, observou-se o uso frequente do ICP OES e ICP-MS. Em estudos que lidaram com determinação de mono-elementos ou onde foram necessários limites de detecção mais baixos, a GF AAS foi empregada com mais frequência. Diante dos desafios inerentes à determinação do vanádio e níquel em amostras com matrizes complexas, como o petróleo e seus derivados, novos

métodos analíticos devem atender às características analíticas essenciais de precisão, rendimento analítico e baixa geração de resíduos.

## CAPÍTULO 2



### 2 DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO EM PETRÓLEO E COMBUSTÍVEIS DERIVADOS: UMA VISÃO CRÍTICA COM BASE EM PROSPECÇÃO TECNOLÓGICA DE PATENTES

## 2.1 INTRODUÇÃO

O controle da concentração de metais em combustíveis derivados de petróleo é de particular interesse econômico e ambiental [60, 98]. Sabe-se que a presença de metais tais com Ni e V em combustíveis causam dificuldades técnicas e elevados custos no processo de craqueamento. Além disso, a presença de metais nos combustíveis provoca a corrosão e a diminuição do desempenho dos motores [68, 99].

Em adição aos prejuízos financeiros causados pela contaminação de metais nos combustíveis, os impactos ambientais e as questões de saúde são motivos de preocupação. É de interesse da indústria do petróleo o desenvolvimento de tecnologias para o controle de seus processos e para o atendimento legal às agências reguladoras específicas. Altas concentrações de vanádio podem estar presentes no petróleo bruto, combustíveis, óleos, alguns carvões e lenhites. A queima destes libera vanádio no ar que, então, pode se depositar na água ou solo. A exposição de vanádio é um risco potencial a saúde humana. Os cientistas ambientais declararam vanádio como um poluente químico potencialmente perigoso que pode afetar o desenvolvimento das plantas, culturas e todo o sistema agrícola [100]. Há casos de envenenamento de vanádio, frequentemente, reconhecido por sintomas tais como depressão nervosa, tosse, vômitos, diarreia e anemia. O vanádio aumenta o risco de câncer de pulmão que são, por vezes, fatais [101].

Na indústria do petróleo, a determinação de espécies químicas inorgânicas é muito importante porque pode fornecer informações químicas e geológicas sobre a origem do petróleo bruto, sua migração e sua qualidade. Dentre os metais de transição, presentes no petróleo, a determinação de vanádio é muito importante porque não só vanádio é a fonte de poluição, mas também provoca o envenenamento catalítico durante o processo de craqueamento do petróleo [46]. O vanádio é depositado sobre a superfície do catalisador durante as operações de craqueamento reduzindo a sua atividade e seletividade, aumentando a produção de coque, gasolina e diminuindo a produção de butano-butileno [77]. As frações mais pesadas dos óleos possuem maiores concentrações de metais, principalmente, vanádio e níquel, que desativam o catalisador irreversivelmente [102, 103, 104].

Nesta etapa do trabalho, teve-se como objetivo prospectar as patentes e artigos destinados ao desenvolvimento de métodos ou dispositivos com a finalidade de determinar os teores de vanádio em petróleo e seus combustíveis derivados. Também procurou-se demonstrar o cenário atual do desenvolvimento tecnológico para as análises de substâncias

específicas no petróleo e seus derivados contribuindo, desta forma, para o direcionamento de pesquisas futuras no setor de petróleo e gás, principalmente, no atendimento de demandas nos temas de maior carência científica e tecnológica.

## 2.2 OBJETIVO GERAL

Avaliar o estado de maturidade científica e maturidade tecnológica para o campo de aplicação de estratégias para determinação de vanádio em petróleo e derivados.

### 2.2.1 Objetivos específicos

- Realizar prospecção de patentes relacionada com a análise de vanádio e outros elementos em petróleos e seus derivados;
- Realizar buscas de artigos e trabalhos na Web of Science relacionados com a aplicação de metodologias para a determinação de vanádio em petróleos e seus derivados;
- Correlacionar os dados obtidos nas plataformas: Espacenet e Web Of Science, gerando resultados em gráficos e tabelas.

## 2.3 EXPERIMENTAL

### 2.3.1 Metodologia

A prospecção das patentes foi realizada pela busca específica de palavras e códigos na base de dados do escritório europeu de patentes – ESPACENET. A escolha das palavras chaves e códigos se deram a partir da necessidade de gerar o maior número de documentos possível relacionados ao tema de interesse. Na Tabela 2.1, apresenta-se o escopo de prospecção utilizado para obter informações sobre a determinação de vanádio em petróleo e derivados. As buscas foram realizadas no período de 16 a 26 de agosto de 2016, utilizando a base de dados da EPO e o CPC (Cooperative Patent Classification) através do Espacenet. As buscas por termos individuais foram realizadas com palavras truncadas (\*) para retorno de grafias semelhantes no campo de “title”. Para buscas conjugadas entre palavras, a busca foi feita na base de dados conforme descrição de pesquisa: (*Approximately 180 results found in the Worldwide database for: (txt = vanadium\*; and txt = fuel\*;) and txt = metals\* using Smart search*). Para as buscas conjugadas por palavras e códigos, foram utilizados o campo de

*title e CPC, conforme o script de busca: (2 results found in the Worldwide database for: vanadium\* in the title AND G01N33/2835 as the Cooperative Patent Classification).*

Os códigos foram classificados de acordo com a seguinte hierarquia:

- G: Física, G01 Medição e Testes,
- G01N33/00: Investigação ou análise de materiais por métodos específicos não cobertos pelos grupos anteriores,
- G01N33/2835: Substâncias específicas contidas no óleo ou combustível e G01N2033/0019: Por pré-concentração.

**Tabela 2.1** Escopo de prospecção contendo o número de documentos relacionados à busca por palavra e por códigos.

Linha	Vanadium*	Fuel*	Metals*	Determination*	G01N33/00	G01N33/2835	G01N2033/0019	Resultados
1	X							>10000
2		X						>10000
3			X					>1000
4	X	X						1207
5	X	X	X					180
6	X	X	X	X				1
7					X			>10000
8						X		1107
9	X					X		2
10							X	33
11	X						X	0

Fonte: Autoria própria.

Após o preenchimento da tabela com as combinações pertinentes e o número de resultados fornecidos pela base de dados e identificados na última coluna, a linha de maior interesse foi escolhida gerando 1107 resultados e as informações das patentes foram baixadas, retornando um total 429 patentes das quais 65 foram excluídas por se tratar de documentos não-patentes. O tamanho médio de família de patentes encontrada foi igual a 3 famílias. Para o estudo da maturidade tecnológica, artigos científicos foram buscados na plataforma da *Web*

*Of Science* utilizando os termos específicos descritos na Figura 2.6. Todos documentos foram exportados para uma planilha eletrônica do excel e foram analisados e tratados estatisticamente.

## 2.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

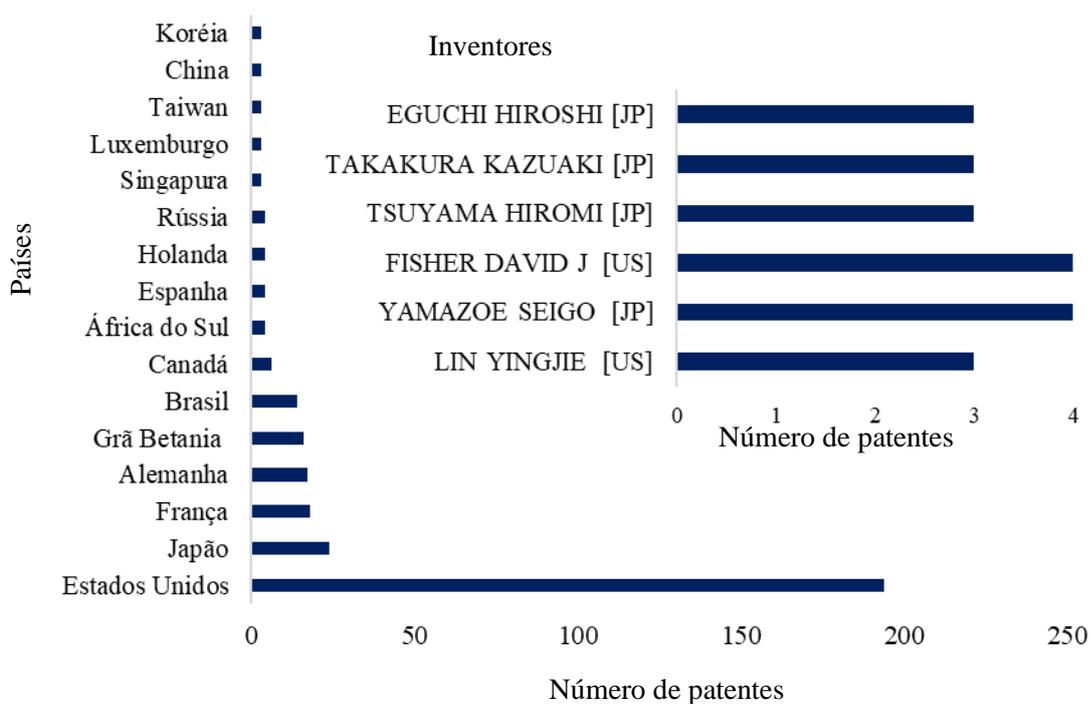
A busca pelos termos *Vanadium\**, *Fuel\**, *Metals\** e G01N33/00, individualmente, retornou resultados com número maior que 10000 documentos, extrapolando a capacidade de exibição da base de dados. O código G01N33/00 refere-se à investigação ou análise de materiais por métodos específicos. *Vanadium\** and *Fuel\** foram encontradas 1207 patentes, *Vanadium\** and *Fuel\** and *Metals\** foram encontradas 180 patentes. *Vanadium\** and *Fuel\** and *Metals\**and *Determination\** apenas 1 patente. O código G01N33/2835 refere-se à investigação ou análise de materiais por métodos específicos de substâncias específicas contidas no petróleo ou combustível e foram encontradas 1107 patentes. Quando este código é cruzado com o termo *Vanadium\** apenas 2 patentes são encontradas. O código G01N2033/0019 refere-se aos métodos que utilizam pré- concentração e forma encontrados 33 patentes. Nenhuma destas patentes diz respeito ao elemento vanádio. A linha 8 foi escolhida para ser analisada e tiveram seus documentos baixados. Foram 1107 documentos de patentes notificados nos resultados e 429 patentes baixadas, das quais 65 foram excluídas por conter o código *xp* de não-patentes.

O tamanho médio de famílias de patentes foi igual a 3 famílias. Algumas informações foram extraídas e tratadas estatisticamente. Na Figura 1, apresenta-se os principais países e inventores que detém mais patentes depositadas dentro do tema abordado. Os Estados Unidos aparecem com o maior número de patentes depositadas, relacionadas à investigação de espécies específicas de petróleo com 194 documentos, logo depois o Japão, França e Alemanha com 24, 18 e 17 patentes, respectivamente.

O consumo mundial de petróleo cresceu 0,8 milhão de barris/dia no ano de 2015. Os EUA registraram o maior crescimento no mundo, (1,6 milhões barris/dia), tornando-se o primeiro país a aumentar a produção em pelo menos 1 milhão de barris/dia em três anos consecutivos. A Arábia Saudita apresentou-se como o maior produtor de petróleo do mundo (BP Statistical Review of World Energy June 2015). A China e outros países emergentes têm se destacado pelo aumento das importações e consumo de petróleo bruto e refinado, superando, inclusive, os EUA. A China juntamente com Singapura, Taiwan, Coreia e

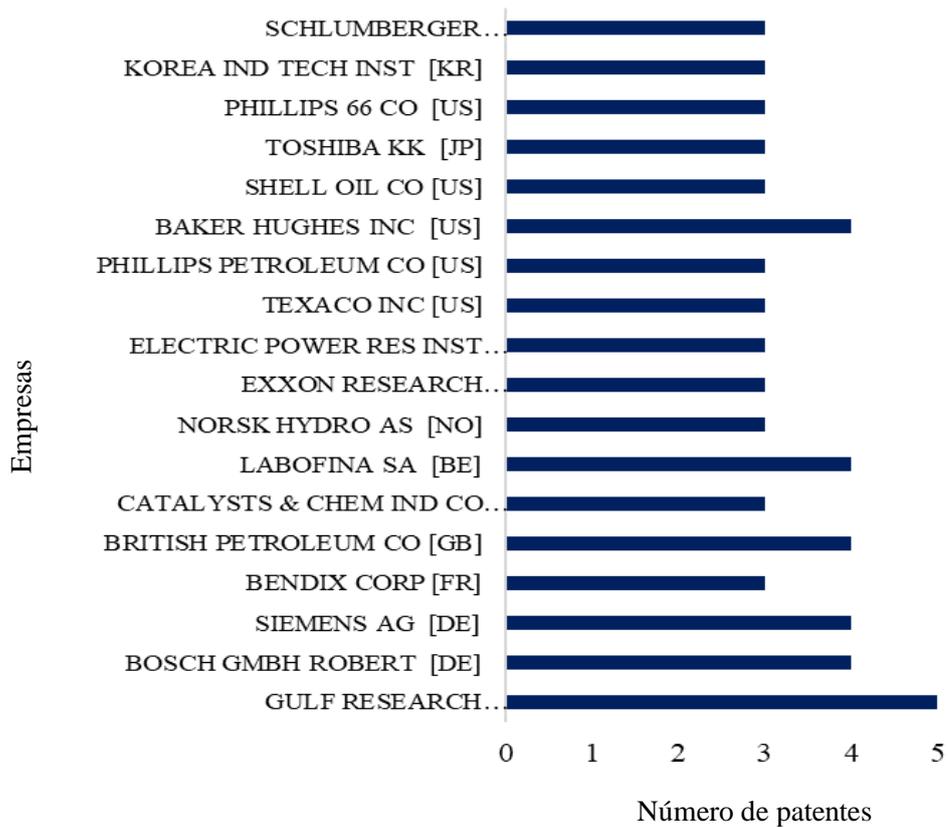
Luxemburgo só apresentam 3 patentes dentre as analisadas. Os EUA apresentam a maior capacidade entre os países em refinar petróleo, alcançando cerca de 23% da capacidade mundial. Os altos investimentos nesse seguimento podem ter puncionado as pesquisas e desenvolvimento de tecnologias para a análise química do petróleo e seus derivados.

Os dados sobre o número patentes por inventores (Figura 2.1) corrobora com os dados do número de patentes por países e mostra que o Japão e os Estados Unidos possuem um número maior de inventores com mais de duas patentes. O Japão se destaca, consideravelmente, por apresentar muitos inventores com 3 ou 4 patentes em relação aos inventores com mesmo número dos Estados Unidos. Comparando o grande número de patentes depositadas pelos EUA em relação ao Japão, pode-se sugerir que existem uma maior diversidade de centros de pesquisas e desenvolvimento tecnológico na área pesquisa nos EUA o que descentraliza a produção de patentes, enquanto o Japão aparentemente apresenta um menor número de centros de pesquisas e concentram suas patentes em número menor de inventores.



**Figura 2.1** Países e inventores que mais detêm patentes relacionados com o tema pesquisado.

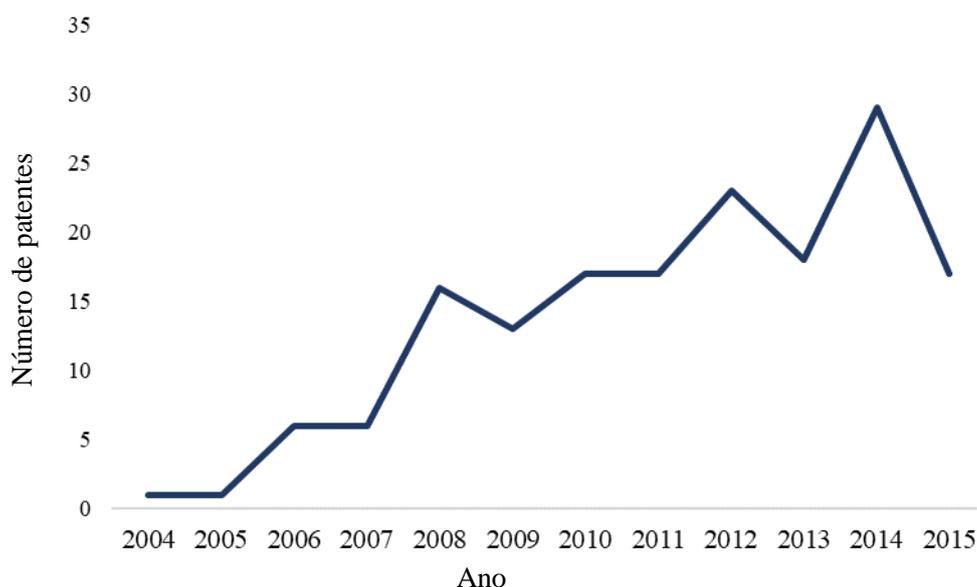
Fonte: Autoria própria.



**Figura 2.2** Requerentes com mais de 2 patentes. Fonte: Autoria própria.

Na Figura 2.2, são elencadas 18 empresas que detêm mais de 2 patentes depositadas na área de estudo. Destaca-se a Gulf Research Development Company (GRDC) [US] com 5 patentes. A GRDC é uma subsidiária da Gulf Oil Company, e fornece serviços de pesquisa e desenvolvimento. A empresa concentra-se no desenvolvimento de processos de petróleo pesado e combustíveis sintéticos através da aplicação de engenharia de reação, fenômenos de transporte e catálise. Observa-se que 50% das empresas que aparecem no gráfico são empresas norte americanas. Isso demonstra a grande diversidade de empresas e instituições que estão ligadas a análise química do petróleo. A Bosch GMBH Robert é uma multinacional alemã especializada na área de engenharia e eletrônica. Não apresenta investimentos substanciais em petróleo. É a maior rede de oficinas do mundo e atua na fabricação de diversas peças para máquinas e automóveis [105]. Seu destaque no número de patentes se deve a produção dos sistemas de combustíveis de praticamente todos os carros do mercado. De forma semelhante, a Siemens AG, não é uma empresa exclusivamente do ramo do petróleo, mas investe fortemente em tecnologias de energia diversificadas. As demais empresas que aparecem no gráfico são essencialmente do ramo petrolífero e, por isso, aparecem como detentoras de mais de duas patentes dentro do tema estudado.

Ao analisar a evolução de depósito de patentes relacionadas com a determinação de substâncias específicas no petróleo ao longo dos anos desde 1986, pode-se observar uma tendência de aumento no depósito destas patentes, destacando-se os intervalos entre 2005 e 2008 (Figura 2.3).



**Figura 2.3** Evolução anual de depósito de patentes relacionadas ao tema.

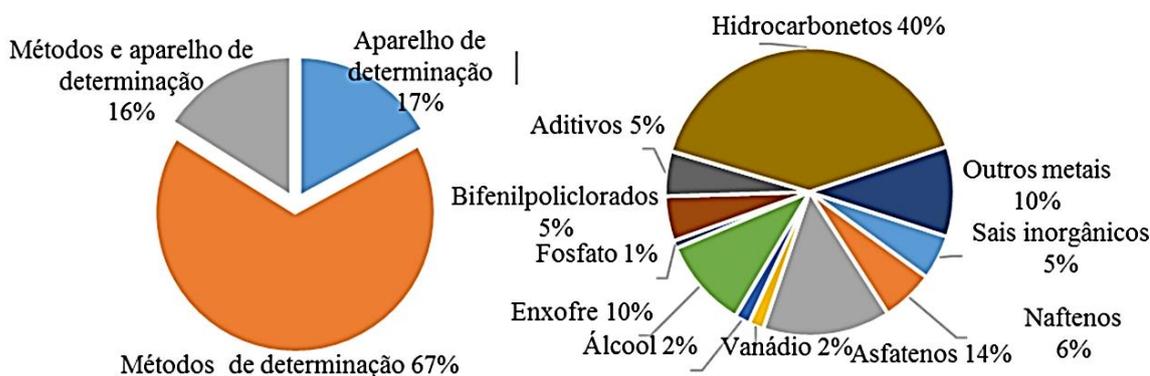
Fonte: Autoria própria.

Neste mesmo período, os EUA ampliaram em 60% seus investimentos em tecnologia para a produção de óleo a partir de xisto. Os EUA contribuíram com 55% das patentes produzidas neste período. Entre os anos 2008 e 2012, observa-se uma faixa de pouco crescimento no número de patentes. O ano de 2014 é marcado no gráfico por um pico onde é registrado 29 patentes, seguido por um decréscimo no ano de 2015. Provavelmente, as patentes depositadas em 2014 são resultados da produção tecnológica vestigiais do ano de 2013, visto que, neste período, houve um decréscimo da produção e importação de petróleo somado a uma crise no preço do petróleo. De forma reflexiva, observa-se o declínio do depósito de patentes no ano de 2015 com a crise do petróleo em 2014.

Na Figura 2.4, apresentam-se as categorias das patentes, classificadas pela análise do título de cada patente. As patentes foram classificadas quanto a natureza do invento: criação de método, dispositivos ou ambos, e quanto as substâncias de interesse em cada patente. Cerca de 67% das patentes depositadas na área de estudo são destinadas a criação de métodos para a determinação de substâncias específicas no petróleo ou derivados de petróleo. Entre os documentos analisados, cerca de 17% descrevem a invenção de algum dispositivo destinado a identificar ou quantificar essas espécies no petróleo e 16% descrevem o invento de um dispositivo e a criação de método simultaneamente. Foram documentadas 14 patentes que se destinam a determinação de algum metal no petróleo. Destas, apenas 2 patentes tratam da determinação do vanádio. Considerando que o vanádio é um dos contaminantes mais

importante no petróleo e seus derivados, o cenário atual demonstra uma necessidade de produção tecnológica de patentes destinadas a determinação de metais no petróleo, especialmente o vanádio.

Dentre as substâncias mais analisadas no petróleo, pode-se destacar os hidrocarbonetos, asfaltenos e enxofre. Essas substâncias estão diretamente relacionadas com a classificação e a inspeção da qualidade do óleo cru. Asfaltenos são classes de compostos químicos caracterizados pela presença de diversos anéis aromáticos fundidos entre si, podendo apresentar heteroátomos e possuem alto ponto de fusão e, por isso, estão presentes nas frações mais pesadas do óleo cru [106]. O enxofre é um contaminante indesejado no óleo cru por comprometer a qualidade e o preço do petróleo.



**Figura 2.4** Apresentação das patentes por categorias: objetivo da invenção e espécies químicas analisadas.

Fonte: Autoria própria.

Nota: Cobertura de 364/364 patentes e 119/364 patentes para os gráficos da esquerda para direita respectivamente.

Também foi realizado um estudo de comparação entre a produção científica e a produção tecnológica relacionadas com o tema de pesquisa. As substâncias que mais apareceram nas patentes foram utilizadas em buscas nas plataformas: Web of Science e Espacenet para a obtenção do número de artigos e patentes associados com os termos buscados, respectivamente.

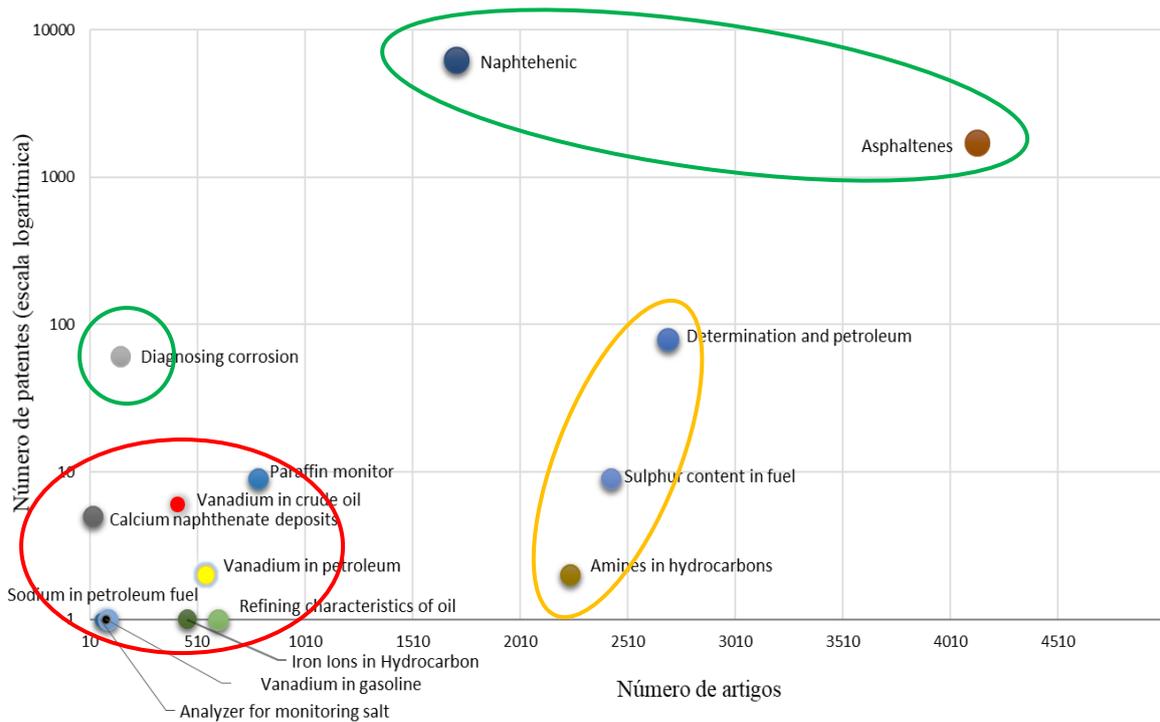
Na Figura 2.5, apresenta-se o resultado da relação entre número de patentes e número de artigos. O termo buscado “*Naphtenic*” aparece com a maior relação patentes/artigos pois apresenta um grande número de patentes para um baixo número de artigos. São cerca de 3,5

patentes para cada 1 artigo. O termo “*Asphaltenes*” apresenta a segunda maior relação, cerca de 4 patentes para cada 10 artigos. Este resultado nos fornece um panorama da maturidade tecnológica das patentes depositadas destinadas a análise de naftalenos e asfaltenos, pois sua alta produtividade tecnológica está associada a demanda mercadológica o que nos permite inferir que as patentes relacionadas a estes termos estão no nível de maturidade tecnológica TRL 8 ou TRL 9, segundo a classificação da National Aeronautics and Space Administration (NASA)<sup>1</sup> ou TRL 6 e TRL 7 conforme classificação Technology Readiness Levels in the Oil & Gas Industry (API 17N)<sup>2</sup>. A Figura 2.6 corrobora com esta afirmação e mostra que 77% das patentes depositadas são requeridas por empresas, demonstrando que o domínio tecnológico da análise do petróleo está concentrado no setor empresarial que, especialmente, atua em meio ambiente, energia e na indústria do petróleo conforme a natureza das empresas que são listadas na Figura 2.2. Em muitos casos, a produção científica e tecnológica relacionados com o setor de petróleo são produzidos exclusivamente em universidades por grupos de pesquisas financiados por empresas particulares. Estas, por sua vez, detêm o direito de patente o que contribui para o resultado apresentado na Figura 2.6.

---

<sup>1</sup> TRL 8: Sistema real concluído e qualificado por meio de teste e demonstração. TRL 9: Sistema atual comprovado através de operações de missões bem-sucedidas.

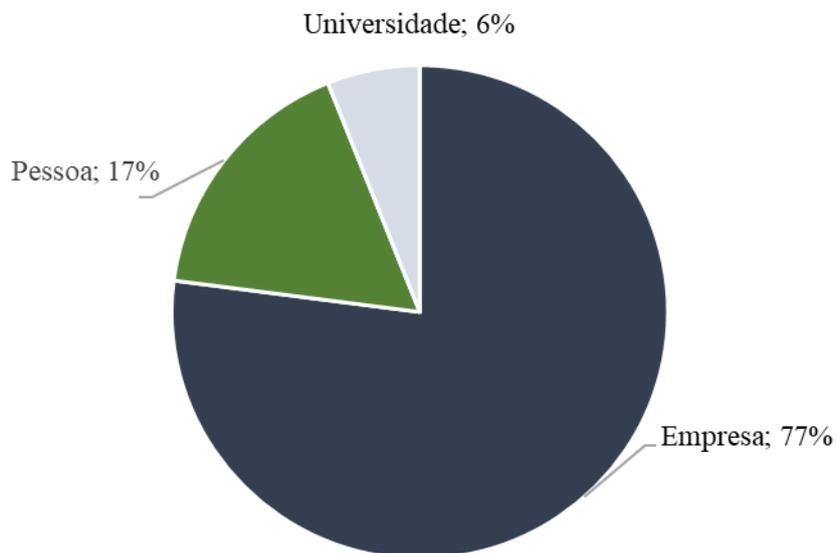
<sup>2</sup> TRL 6: Tecnologia protótipo em escala real instalado construído e integrado no sistema operacional destina-se com a interface completa e programa de funcionalidade de teste no ambiente pretendido. A tecnologia demonstrou um desempenho aceitável e fiabilidade ao longo de um período de tempo. TRL 7: tecnologia comprovada integrado no sistema operacional pretendido. A tecnologia tem operado com sucesso com um desempenho aceitável e confiabilidade dentro dos critérios pré-definidos.



**Figura 2.5** Comparação do domínio científico e tecnológico pela razão patentes/artigos.

Fonte: Autoria própria.

Outros termos de busca como “*Diagnosing corrosion*” e “*Determination and petroleum*” aparecem com números de patentes muito próximos, mas o número de artigos com os mesmos termos é muito maior para o segundo. A relação patentes/artigos é de 61/154 e 80/ 2698, respectivamente.



**Figura 2.6** Setores da sociedade que requereram a titularidade das patentes. Fonte: Autoria própria.

Os termos “*vanadium*” in *petroleum*”, “*vanadium*” in *crude oil*” e “*vanadium*” in *gasoline*”, também foram buscados nas plataformas citadas. Para os três termos buscados, as razões patentes/artigos são baixas. São encontrados 399 artigos utilizando o termo de busca “*vanadium*” in *crude oil*”, 552 artigos utilizando “*vanadium*” in *petroleum*” e apenas 84 artigos para “*vanadium*” in *gasoline*”. Para os mesmos termos de busca, o número de patentes encontrados são 6, 2 e 0, respectivamente. O resultado sugere que metodologias para determinação de vanádio em petróleo tem maturidade científica com pouco domínio tecnológico. Deve-se considerar ainda que, os termos “*petroleum*” e “*crude oil*” podem ter sido utilizados como sinônimos, gerando duplicidade nas buscas de artigos.

Os termos de busca “*Sulphur content in fuel*” e “*Amines in hydrocarbons*” apresentam um grande número de artigos e um baixo número de patentes. Desta forma, pode-se inferir que a determinação de enxofre e aminas em combustíveis derivados de petróleo está bem consolidado no domínio científico, contudo, sugere-se a necessidade de avanços no desenvolvimento tecnológico.

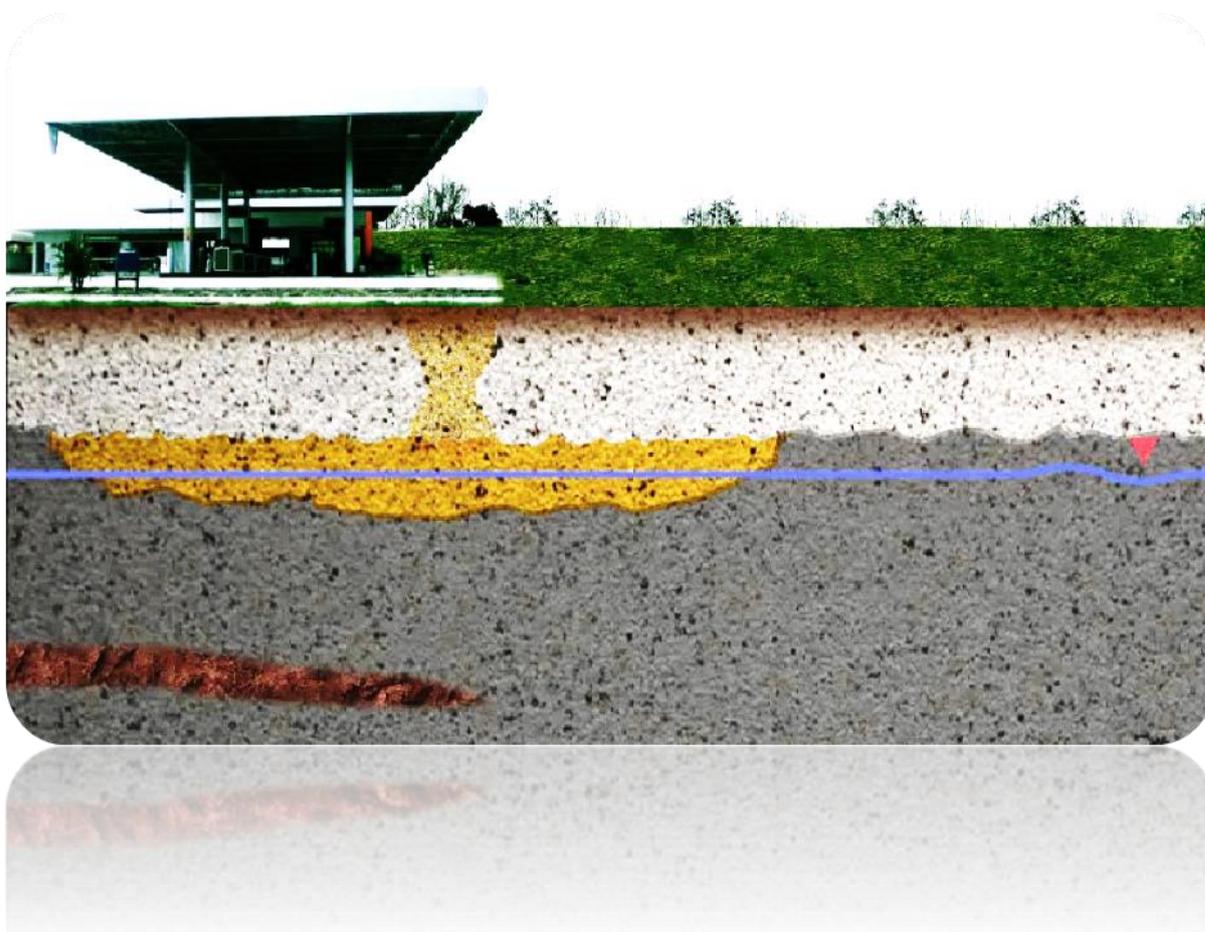
Os termos situados na região próxima da origem do gráfico, “*Paraffin monitor*”, “*Calcium naphthenates deposits*”, “*Sodium in petroleum fuel*”, “*Refinig characteristics of oil*”, “*Analyzer for monitoring salt*” e “*Iron ions hydrocarbon*”, apresentam relativamente baixo domínio científico e baixo domínio tecnológico, pois apresentam poucos artigos e patentes. Uma leitura mais ampla da Figura 2.5, permite avaliar os campos de maior desenvolvimento científico e tecnológico, permitindo desta forma, prospectar os ramos de maior carência, seja para domínio científico ou tecnológico.

## 2.5 CONCLUSÃO

A prospecção de patentes permitiu demonstrar o cenário atual de patentes relacionadas à determinação de vanádio e de outras substâncias específicas em petróleo. A partir da análise dos resultados encontrados na prospecção, verificou-se que o número de patentes para a determinação de substâncias específica em petróleo referentes ao vanádio é muito baixo, o que viabiliza oportunidades para o desenvolvimento de pesquisas científicas e tecnológicas futuras com alto potencial de inovação no tema abordado. Os Estados Unidos e o Japão são os países que mais detém patentes no tema estudado. Comparando o número de patentes e os investimentos no setor da indústria do petróleo, os EUA demonstram grande potencial e interesse no domínio da tecnologia. O setor empresarial é responsável por 77% do

requerimento das patentes, o que revela a natureza altamente comercial do tema estudado. A partir da evolução anual de patentes, foi possível verificar a existência da patente mais antiga datada de 1986 e o crescimento do depósito de patentes apenas 20 anos depois. A análise dos dados permitiu ainda identificar os temas por palavras chaves que apresentam bom domínio científico e tecnológico e os temas que ainda requerem avanços em P&D.

## CAPÍTULO 3



**3 APLICAÇÃO DE EXTRAÇÃO NO PONTO NUVEM PARA A DETERMINAÇÃO DE QUANTIDADES TRAÇO DE VANÁDIO EM ÁGUAS COLETADAS DE POÇOS TUBULARES EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE E FONTE CONTÍNUA DE ALTA RESOLUÇÃO**

### 3.1 INTRODUÇÃO

O vanádio é um metal amplamente distribuído na crosta terrestre, sendo o vigésimo elemento mais abundante [35]. Pode ser encontrado em pequenas quantidades em alimentos, solos, sedimentos, águas naturais, ar, plantas, animais, em combustíveis fósseis, etc [107, 108, 109]. É também um micronutriente necessário para o funcionamento adequado do metabolismo, pois é um cofator de enzimas como a haloperoxidase e a nitrogenase. Alguns compostos de vanádio estimulam a captação de glicose e inibem a quebra lipídica [110]. O vanádio tem efeitos tóxicos sobre a saúde quando suas concentrações no meio ambiente ultrapassam níveis seguros. Além disso, o metal pode sofrer processos de bioacumulação e biomagnificação, danificando a biota e, conseqüentemente, os humanos [111, 112]. Os compostos de vanádio também contribuem para a poluição ambiental e o controle de suas emissões, principalmente da queima de combustíveis fósseis, tem sido uma preocupação devido aos seus efeitos mutagênicos e carcinogênicos [113, 114]. Na indústria de processamento de petróleo e derivados, o controle deste metal é uma demanda devido à sua capacidade de envenenar os catalisadores [69].

Devido à sua natureza tóxica dos sistemas biológicos, há um crescente interesse na determinação do vanádio em amostras ambientais. Para atender a essa demanda, uma grande variedade de técnicas analíticas foi relatada na determinação do vanádio. Voltametria de redissolução anódica por adsorção [115], espectrofotometria na região do UV-Vis [116, 117], espectrofluorimetria [118], análise de ativação de nêutrons (NAA) [119], espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) [54], espectrometria de emissão óptica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES) [41] e a espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP MS) [120] têm sido amplamente utilizadas para atender essas demandas.

A necessidade da determinação de vanádio e outros metais em concentrações residuais motivou o desenvolvimento de estratégias para melhorar as características das técnicas analíticas comumente usadas e fornecer a detecção deste metal. Métodos de pré-concentração e separação podem contribuir não só para atingir limites de quantificação mais baixos, mas também eliminar os efeitos de matriz e possíveis interferências nessas determinações [121]. Apesar da GF AAS apresentar alta sensibilidade para vários elementos de interesse ambiental, esta técnica ainda apresenta um limite de quantificação insuficiente para determinar alguns

metais refratários, como o vanádio, em concentrações muito pequenas, como as encontradas em águas naturais [20].

A extração em ponto nuvem (CPE do inglês *Cloud Point Extraction*) é um método de separação e pré-concentração baseado no uso de surfactante para a formação do ambiente micelar e no fenômeno de separação de fases que um surfactante (aniônico, anfótero ou não-iônico) apresenta quando atinge a chamada temperatura de ponto nuvem. A esta temperatura, a fase rica em surfactante separa-se da fase original arrastando para um volume pequeno, substâncias hidrofóbicas, tais como alguns complexos metálicos [122]. A extração em nuvem tem as seguintes vantagens: baixo custo, segurança operacional devido ao surfactante apresentar baixa inflamabilidade, simplicidade operacional e altos fatores de pré-concentração. Além disso, a CPE é considerado um método ecologicamente correta para a substituição de solventes tóxicos, normalmente utilizados na extração líquido-líquido, por surfactantes que são usados em pequenas quantidades e têm baixa toxicidade [123, 124]. A CPE tem sido usada em química analítica para determinar: corantes sintéticos de amostras de alimentos por espectrofotometria molecular [125]; traços de arsênio inorgânico de amostras de água por espectrometria de fluorescência atômica com geração de hidreto [126]; espécies de antimônio inorgânico de bebidas e amostras biológicas usando espectrometria de absorção atômica com chama [127]; flavonóides em amostras vegetais utilizando cromatografia líquida de alta eficiência [128]; traços de cobre no soro de pacientes com hepatite viral usando espectrometria de absorção atômica com chama [129]; nanopartículas de prata e espécies Ag (I) e determinação por espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica [130]; cádmio, cobre e níquel a partir de amostras de sedimento e determinação por espectrometria de emissão de plasma indutivamente acoplada [87]; entre outras aplicações.

Neste trabalho, três métodos multivariados (delineamento fatorial de dois níveis, planejamento Doehlert e planejamento de misturas com restrições) foram usados para desenvolver um método de pré-concentração de vanádio por CPE e determinação por espectrometria de absorção atômica com fonte contínua e de alta resolução (HR-CS GF AAS). Este método foi aplicado na determinação de vanádio em amostras de água natural (água de poço e água do rio) coletadas em uma região rica em minerais de vanádio e amostras de águas subterrâneas de poços localizados em postos de combustíveis.

### 3.2 IMPLICAÇÕES DO VANÁDIO NO MEIO AMBIENTE E SAÚDE HUMANA

O vanádio ocorre naturalmente em águas com diversos estados de oxidação, incluindo V(III), V(IV) e V(V). A espécie predominante em águas naturais com características oxidantes é o V(V), ocorrendo na forma de ânions vanadatos ( $\text{H}_2\text{VO}_4^-$ ,  $\text{HVO}_4^{2-}$ ); enquanto que em águas naturais com características redutoras ocorre predominantemente o V(IV), principalmente nas formas de ( $\text{VO}^{2+}$ ,  $\text{V}(\text{OH})_3^+$ ) [131, 132].

O vanádio pode estar presente em derivados do petróleo, como os combustíveis fósseis, alguns carvões e lenhite. A queima desses combustíveis libera vanádio no ar que então se deposita na água ou solo. A exposição de vanádio é um risco potencial a saúde humana. Os cientistas ambientais declararam vanádio como um poluente químico potencialmente perigoso que pode afetar o desenvolvimento das plantas, culturas e todo o sistema agrícola. Casos de envenenamento com vanádio já foram observados e seus principais sintomas são a depressão nervosa, tosse, vômitos, diarreia e anemia [101]. Outros efeitos tóxicos de alguns compostos de vanádio estão relacionados com alterações hematológicas e bioquímicas como, por exemplo, hemólise e diminuição na contagem de eritrócitos, nível de hemoglobina, índice de hematócrito; lesão neurocomportamental; anormalidades no desenvolvimento e reprodução; embriotoxicidade; lesões morfológicas e funcionais no fígado, rins, ossos, baço e leucócitos. A inalação de vanádio pode causar rinite, faringite, tosse produtiva crônica, traqueobronquite e broncopneumonia. Além disso, os efeitos colaterais mais frequentemente observados incluem perda de apetite e redução significativa do peso corporal, muitas vezes, levando a anorexia, fraqueza e hemorragia nasal, vômitos, diarreia, desidratação, hemorragia pulmonar ou morte [133].

O vanádio tem atraído muita atenção, recentemente, devido ao risco potencial de contaminação de ambientes naturais e perigo a saúde. O vanádio, no entanto, não se constitui como uma ameaça imediata a ecossistemas globais, mas a sua migração, deposição e acumulação pode causar graves problemas futuros [134]. Sua facilidade de sofrer lixiviação pode contribuir para contaminar águas superficiais e subterrâneas [135]. Desta forma, o vanádio pode se constituir como um indicador ambiental de queima de combustíveis fósseis e de poluição ambiental. Frações dissolvidas de vanádio podem ser indicativas de processos de erosão de alguns tipos de rochas. Vanádio tem sido frequentemente detectado no solo e na água subterrânea. No entanto, o seu comportamento de transporte em meios porosos não foi claramente compreendido [136]. Yulu Wang et al. investigaram as condições de mobilidade do vanádio em coluna de areia de quartzo em função do pH, força iônica e o efeito mineral da

argila. Os resultados mostraram que o vanádio foi altamente móvel no meio poroso saturado, ocorrendo aumento de mobilidade com o aumento do pH e força iônica [136]. Entretanto, a previsão de mobilidade do vanádio no ciclo da água em ambientes reais exige uma compreensão mais profunda do seu comportamento ao longo de caminhos de fluxo de águas subterrâneas. Por causa da complexidade química do vanádio, estudos em sistemas aquosos, interações de aquíferos e solos, complexação com ligantes e seu estado de oxidação devem ser realizados [137].

### 3.3 POÇOS TUBULARES PERFURADOS EM POSTOS DE COMBUSTÍVEIS

Constantemente, postos de combustíveis retalhistas, possuem em suas instalações poços tubulares que se destinam a obtenção de água para uso geral, obtenção de água para postos de lavagem de automóveis e/ou para o monitoramento dos corpos d'água do subterrâneo. O funcionamento de um posto de combustíveis retalhista requer o atendimento de uma série de normas e de licenças ambientais que são preconizadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas – ABNT/ NBR 13895, Resolução do Conselho Nacional do Meio Ambiente (CONAMA) N. 273, de 29 de novembro de 2000 e demais resoluções ambientais locais [138].

O CONAMA considera que toda instalação e sistemas de armazenamento de derivados de petróleo e outros combustíveis configuram-se como empreendimentos potencialmente ou parcialmente poluidores e geradores de acidentes ambientais. São passíveis de serem acometidos por vazamentos de derivados de petróleo e outros combustíveis que podem causar contaminação de corpos d'água subterrâneos e superficiais, do solo e do ar. Neste sentido, são necessários estudos de caracterização hidrogeológica para a definição do sentido de fluxo das águas subterrâneas, identificação das áreas de recarga, localização de poços de captação destinados ao abastecimento público ou privado, caracterização geológica do terreno contemplando as informações de permeabilidade do solo e o potencial de corrosão.

Na prática, através de entrevistas e visitas *in loco*, observou-se que a presença do poço tubular perfurado no perímetro dos postos é para a obtenção da água que se destina à usos comuns, tais como lavagem de automóveis, limpeza geral das instalações, banheiros e etc. Na Figura 3.1, apresenta-se a localização do poço tubular com o sistema de captação e armazenamento da água subterrânea nos fundos de um posto revendedor de combustíveis e a Figura 3.2 mostra a extensão da área de circulação dos veículos com posto de lavagem de

veículos e ilhas com bombas de abastecimento de gasolina, álcool e diesel do posto supracitado.



**Figura 3.1** Localização do poço tubular e a caixa de armazenamento da água subterrânea nos fundos de um posto de combustíveis situado as margens da BR116 Km 628. Fonte: Arcevo de fotos do autor.



**Figura 3.2** Área de abastecimento de gasolina, álcool e diesel num posto de combustíveis situado as margens da BR116 Km 628. Fonte: Arcevo de fotos do autor.

Amparado pela justificativa da redução dos valores na conta de água, alguns proprietários de postos revendedores de combustíveis relataram economia de até 90% na conta de água, após a instalação dos poços tubulares.

A investigação dos teores de metais nas águas subterrâneas coletadas em postos de combustíveis é importante, pois pode fornecer informações sobre possíveis impactos ambientais causados pela atividade de revenda de combustíveis. O vanádio, em particular, foi escolhido como alvo de estudo desta parte do trabalho porque pode ser encontrado em grandes quantidades em derivados de petróleo; no entanto, está presente em baixas concentrações em águas naturais. Dessa forma, quando o vanádio é encontrado no meio ambiente em concentrações acima dos níveis normais associados a erosão e lixiviação de solos e sedimentos, pode-se inferir na contribuição antropogênica resultante das atividades relacionadas, principalmente, com a combustão de derivados fósseis. Em muitos casos, o vanádio pode ser considerado um indicador de poluição ambiental [135]. Na Figura 3.3, é mostrado um tanque de armazenamento subterrâneo de um posto revendedor de combustível em reforma que foi escavado para sua substituição, devido o surgimento de vazamentos do combustível por buracos provocados pela corrosão. Anomalias desta natureza não são raras de ocorrer e comprometem os lençóis freáticos com a exposição crônica aos combustíveis vazados.



**Figura 3.3** Tanque subterrâneo de armazenamento de combustível sendo retirado devido a formação de buracos por corrosão. Fonte: Acervo de fotos do autor.

### 3.4 OBJETIVO GERAL

Desenvolver metodologia de separação e pré-concentração baseada na extração no ponto nuvem para a quantificação dos teores de vanádio em águas naturais superficiais e subterrâneas de poços tubulares perfurados em regiões impactados por postos automotivos de lavagem de carros e de abastecimento de combustíveis.

#### 3.4.1 Objetivos Específicos

- Aplicar planejamentos multivariados para determinar as condições de desejabilidade ótima na extração no ponto nuvem do vanádio em amostras de águas;
- Estudar as condições de operação do equipamento para a determinação das temperaturas de pirólise e atomização no GF AAS;
- Aplicar a metodologia proposta para determinação de vanádio em amostras de águas naturais superficiais e subterrâneas de postos de combustíveis;
- Correlacionar os valores de vanádio encontrados entre os diferentes corpos d'água.

### 3.5 EXPERIMENTAL

#### 3.5.1 Instrumentação

Todas as medidas espectrométricas foram feitas em espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite de fonte contínua e de alta resolução (HR-CS GF AAS) modelo ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) equipado com tubos de grafite revestidos piroliticamente, com aquecimento transversal e plataforma integrada; um amostrador automático AS-GF (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha); uma lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W (XBO 301, GLE, Berlim; Alemanha) operando em modo hot-spot como fonte de radiação contínua; um detector de carga acoplada (CCD) e um monocromador Echelle duplo compacto. Argônio de alta pureza (99,99%) foi usado como gás de proteção de purga e tubo. O programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de vanádio, neste estudo, é apresentado na Tabela 3.1. Aquisição, tratamento e armazenamento de sinais analíticos foram realizados pelo software Aspect CS 2.1.2.0. Os sinais de analíticos foram medidos pela área integrada do pico de absorbância, utilizando 3 pixels (pixels centrais  $\pm 1$ ) no comprimento de onda 318.3982 nm

Utilizou-se uma centrífuga modelo Q022T294 (Quimis, São Paulo, SP, Brasil) para acelerar a separação da fase rica em surfactante da fase aquosa. Utilizou-se um banho ultrassônico Maxclean modelo 1450 (Unique, Indaiatuba, SP, Brasil) para a solubilização do surfactante em água durante sua preparação.

**Tabela 3.1** Programa de aquecimento usado na determinação de vanádio por HR-CS GF AAS depois do procedimento de extração no ponto nuvem.

<b>Etapas</b>	<b>Temperatura, °C</b>	<b>Rampa, °C s<sup>-1</sup></b>	<b>Patamar, s</b>	<b>Fluxo de gás, mL min<sup>-1</sup></b>
Secagem 1	120	3	20	250
Secagem 2	150	5	20	250
Secagem 3	200	10	10	250
Pirólise 1	350	30	10	250
Pirólise 2	1600	100	15	250
Gás de purga	1600	0	5	0
Atomização	2700	FP	8	0
Limpeza	2710	500	4	250

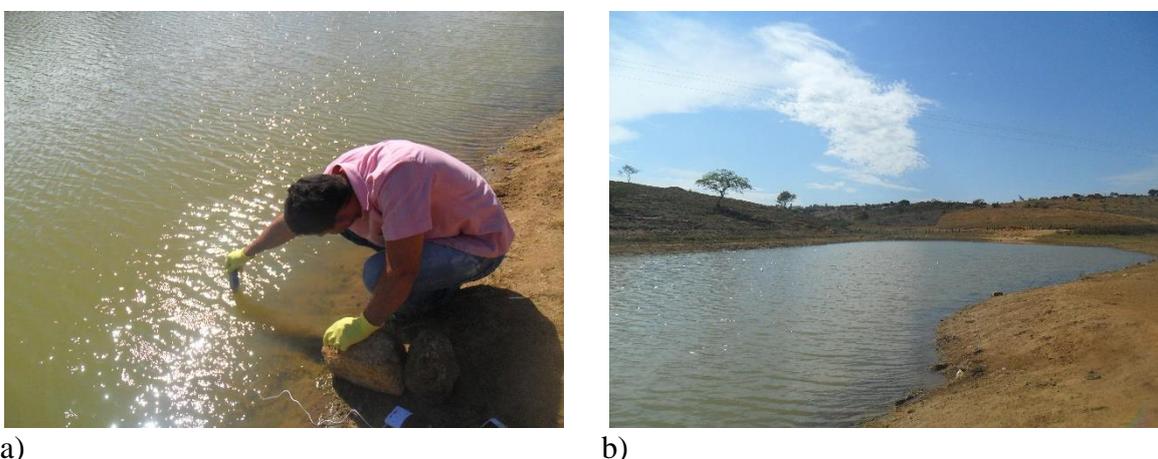
### 3.5.2 Reagentes e soluções

Todos os reagentes usados foram de pureza de grau analítico. Água ultrapura foi obtida usando um sistema Elga modelo Purelab Classic (High Wycombe, UK). Todo o material de vidro foi descontaminado com solução de HNO<sub>3</sub> a 10% (v/v) por pelo menos 12 h. Após esse período, eles foram lavados com água deionizada e secos em ambiente livre de poeira. As soluções de vanádio foram preparadas diluindo uma solução padrão 1000 µg mL<sup>-1</sup> (Merck, Kenilworth, NJ, EUA) conservadas em solução de HCl a 1% (v/v). Uma solução 100 mg L<sup>-1</sup> (m/v) de 2- (5-bromo-2-piridilazo) -5- (dietilamino)-fenol (5-Br-PADAP) foi preparada dissolvendo 0,0200 g do reagente em 100 mL de álcool etílico (PA). Uma solução do surfactante Triton X-114 a 10% (v/v) foi preparada a partir da diluição de 10 mL do surfactante concentrado (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) para um volume final de 100 mL seguido de solubilização utilizando energia de ultrassom. Uma solução 1% (v/v) de HNO<sub>3</sub> em

etanol (Synth) foi usada para diminuir a viscosidade da fase rica em surfactante obtida após a extração. Soluções de tampão acetato (pH 3,7 a 5,7), tris (pH 7,0 a 8,0) e borato (pH 9,0) foram utilizadas para ajuste do pH das soluções.

### 3.5.3 Coleta de amostras

Amostras de águas naturais foram coletadas em barragens (Figura 3.4) e poços da cidade de Maracás, Bahia, Brasil (região com depósitos naturais de minérios de vanádio) e poços artesianos localizados em postos de Salvador, Jaguaquara e Itaquara (Bahia, Brasil). As amostras foram acidificadas com HNO<sub>3</sub> concentrado até pH < 2 e mantidas sob refrigeração em frascos de polietileno previamente descontaminados com solução de ácido nítrico a 10% (v/v).



**Figura 3.4** Imagens da coleta de águas superficiais de barragens situadas no município de Maracás: a) medindo a temperatura da água *in situ*, b) corpo d'água destinado a dessedentação de animais e consumo humano. Fonte: Acervo de fotos do autor.

### 3.5.4 Curvas de pirólise e atomização

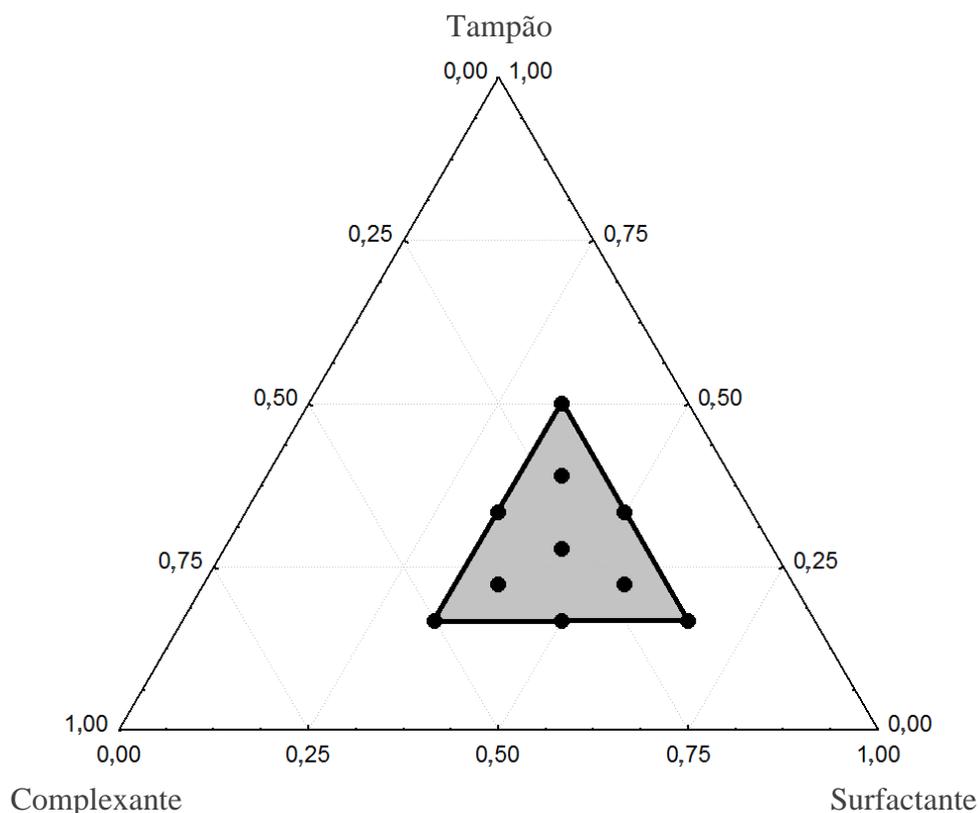
O comportamento térmico do vanádio foi investigado obtendo-se suas respectivas curvas de pirólise e atomização sem a presença de qualquer modificador. Para obtenção da curva de pirólise, a temperatura de atomização foi fixada em 2600 °C e variou-se a temperatura de pirólise na faixa de 700 a 2000 °C. Após a seleção da temperatura de pirólise, a temperatura de atomização foi variada na faixa de 2400 a 2700 °C. Todas as medidas foram baseadas na absorvância integrada para a medição de uma solução padrão de vanádio de 20 µg L<sup>-1</sup>.

### 3.5.5 Otimização multivariada

Para a otimização do procedimento de CPE, três tipos de delineamentos experimentais multivariados foram aplicados: (i) um planejamento fatorial fracionado de dois níveis  $2^{6-1}$ , (ii) uma matriz de Doehlert e (iii) um planejamento de misturas com restrição. Todos os experimentos foram realizados aleatoriamente. Utilizou-se 40,0 mL de uma solução padrão de  $10,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de vanádio para a aplicação e otimização do procedimento. O planejamento fatorial de dois níveis foi utilizado para fazer a triagem das variáveis e descobrir quais delas apresentavam efeito significativo. Os níveis inferiores e superiores foram estabelecidos de acordo com os valores apresentados na Tabela 3.2a.

Uma matriz de Doehlert foi usada para encontrar os valores ótimos das variáveis do método e o planejamento de mistura permitiu otimizar as proporções das soluções dos agentes promotores de extração. A matriz de Doehlert permitiu o estudo da variável pH em cinco níveis: (3,7 a 7,7), concentração de complexante em cinco níveis: ( $2,86 \times 10^{-3}$  a  $14,32 \times 10^{-3}$  mmol  $\text{L}^{-1}$ ) e concentração de surfactante em três níveis: (0,1 a 0,3% v/v).

Em relação ao planejamento de mistura, algumas restrições (limites superior e inferior) para os níveis das variáveis foram estabelecidas. Estas restrições foram necessárias para evitar a ausência de algum agente promotor de extração em certos experimentos estabelecidos pela matriz experimental. A Figura 3.5 apresenta um diagrama ternário indicando a região experimental delimita pelas restrições para cada variável. Os experimentos foram realizados em ordem aleatória e duplicados, para que o erro experimental pudesse ser estimado. O software Statistica foi usado no processamento de todos os dados experimentais adotando-se um nível de confiança de 95%.

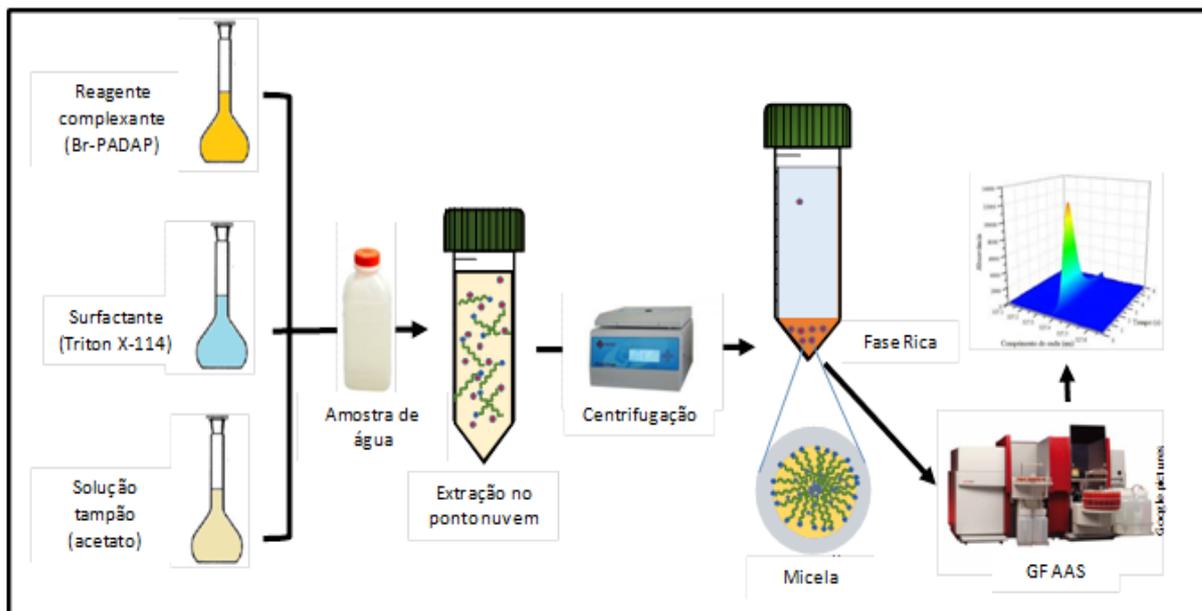


**Figura 3.5** Região experimental delimitada pelas restrições estabelecidas para cada variável da mistura de acordo com a Tabela 3.5a.

### 3.5.6 Procedimento geral para extração de vanádio no ponto nuvem após otimização

Na Figura 3.6 é ilustrado o procedimento aplicado para a determinação de vanádio utilizando a extração no ponto nuvem. Nesse procedimento, 340  $\mu\text{L}$  de solução de Triton X-114 (10% v/v) e 150  $\mu\text{L}$  de solução de 5-Br-PADAP (0,02% m/v) foram adicionados a 40 mL da amostra após pH ajustado em 3,7 usando 600  $\mu\text{L}$  de solução tampão acetato 1,0 mol L<sup>-1</sup>. Este sistema foi aquecido a 50 °C em banho-maria por 10 min. Para separar as fases, a mistura foi centrifugada durante 10 min a 3000 rpm. Depois, esta solução foi arrefecida num banho de gelo durante 15 min para aumentar a viscosidade da fase micelar e esta foi separada invertendo o tubo para rejeitar a fase aquosa. Após, 50  $\mu\text{L}$  de solução de ácido nítrico em etanol (1%, v/v) foram adicionados na fase micelar para diminuir a viscosidade do extrato e facilitar sua manipulação. Para a determinação do vanádio, uma alíquota de 20,0  $\mu\text{L}$  da fase rica em surfactante foi introduzida no forno de grafite. Então, o programa de aquecimento foi

executado e a absorbância integrada foi medida sob as condições sugeridas pelo fabricante. O programa de temperatura utilizado está mostrado na Tabela 3.1.

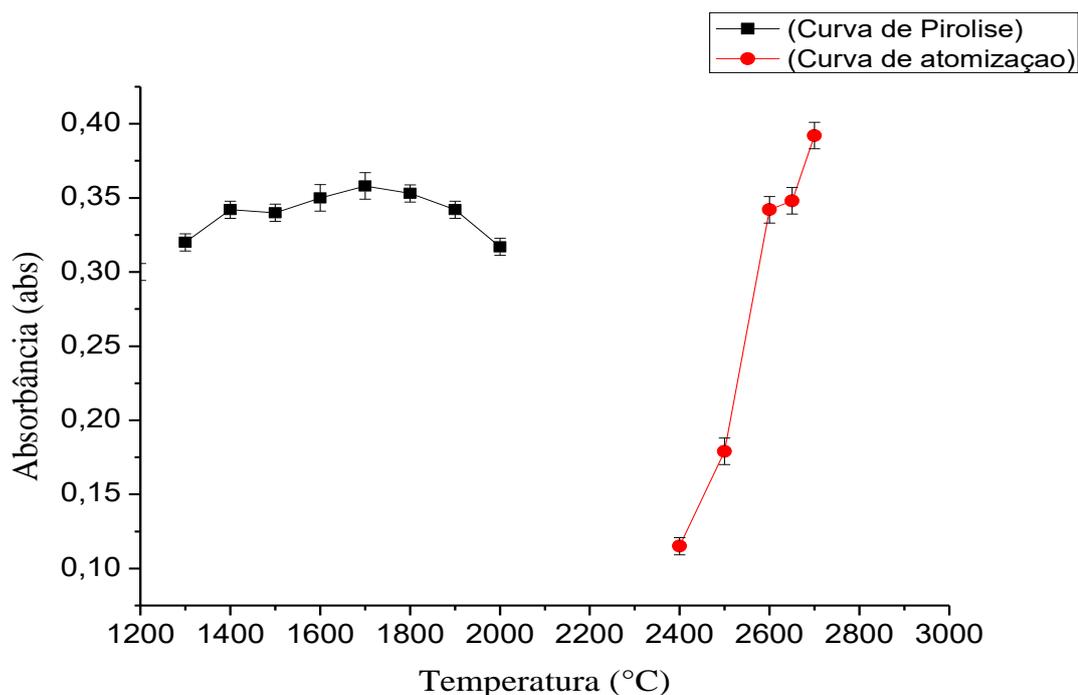


**Figura 3.6** Esquema do procedimento geral para a determinação de vanádio em águas de poços artesianos de postos revendedores de combustível utilizando GF AAS após extração no ponto nuvem. Fonte: Autoria própria.

## 3.6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.6.1 Curvas de pirólise e atomização

O comportamento térmico do analito deve ser estudado para uma determinação sensível do vanádio usando a atomização eletrotérmica. As melhores temperaturas de pirólise e atomização devem ser encontradas e o programa de temperatura aplicado não deve causar perda do analito nem queima ineficiente da matriz da amostra. Na Figura 3.6, são mostradas as curvas de pirólise e atomização do vanádio em uma solução de surfactante.



**Figura 3.7** Curva de pirólise e atomização para uma solução padrão  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  de vanádio em solução 0,1% de surfactante.

De acordo com a Figura 3.7, uma temperatura de pirólise de  $1600 \text{ }^\circ\text{C}$  e uma temperatura de atomização de  $2700 \text{ }^\circ\text{C}$  proporcionam o melhor sinal analítico e, portanto, esses valores foram escolhidos para a determinação de vanádio na fase rica em surfactante.

### 3.6.2 Etapa de otimização da CPE

A eficiência de extração do ponto nuvem pode ser afetada por diversas variáveis. Um planejamento fatorial de dois níveis fracionários ( $2^{6-1}$ ) foi aplicado para avaliar a significância das seis variáveis mais comuns envolvidas no processo de extração do vanádio por CPE. Os modelos fatoriais fracionários são empregados quando é desejável diminuir a quantidade de execuções experimentais por motivos econômicos e de tempo sem perder a capacidade de avaliação dos dados obtidos. As variáveis estudadas foram pH, concentração de complexante (CC), concentração de surfactante (CS), tempo de aquecimento (TA), tempo de centrifugação (TC) e concentração de tampão (CT). Os níveis inferiores (-1) e superiores (+1) para cada variável são apresentados na Tabela 3.2a e na Tabela 3.2b com a combinação de níveis das variáveis e a resposta (absorbância) obtida. Nesta matriz experimental, os principais efeitos

das variáveis são confundidos com as interações de quinta ordem. Como a probabilidade de um efeito de quinta ordem ser significativo é muito pequena, um possível efeito significativo deve ser atribuído ao efeito principal.

O gráfico de Pareto, apresentado na Figura 3.8, mostra que quatro variáveis têm efeito significativo: pH, concentração de tampão, concentração de surfactante e tempo de aquecimento. O tempo de aquecimento foi a variável com menor efeito significativo. Por outro lado, o pH apresentou o maior efeito significativo (caracterizado como valor negativo) e esta é uma indicação de que, diminuindo seu valor, a resposta deve aumentar. O efeito atribuído à concentração do tampão indicou que o seu aumento pode promover melhores extrações. Dessa forma, três variáveis (pH, CT e CC) foram selecionadas para uma localização precisa do ponto ótimo usando a matriz de Doehlert.

**Tabela 3.2** (a) Níveis inferiores e superiores estabelecidos para as variáveis estudadas e (b) matriz experimental e resultados obtidos na aplicação do planejamento fatorial fracionário ( $2^{6-1}$ ) para a otimização da extração no ponto nuvem do vanádio.

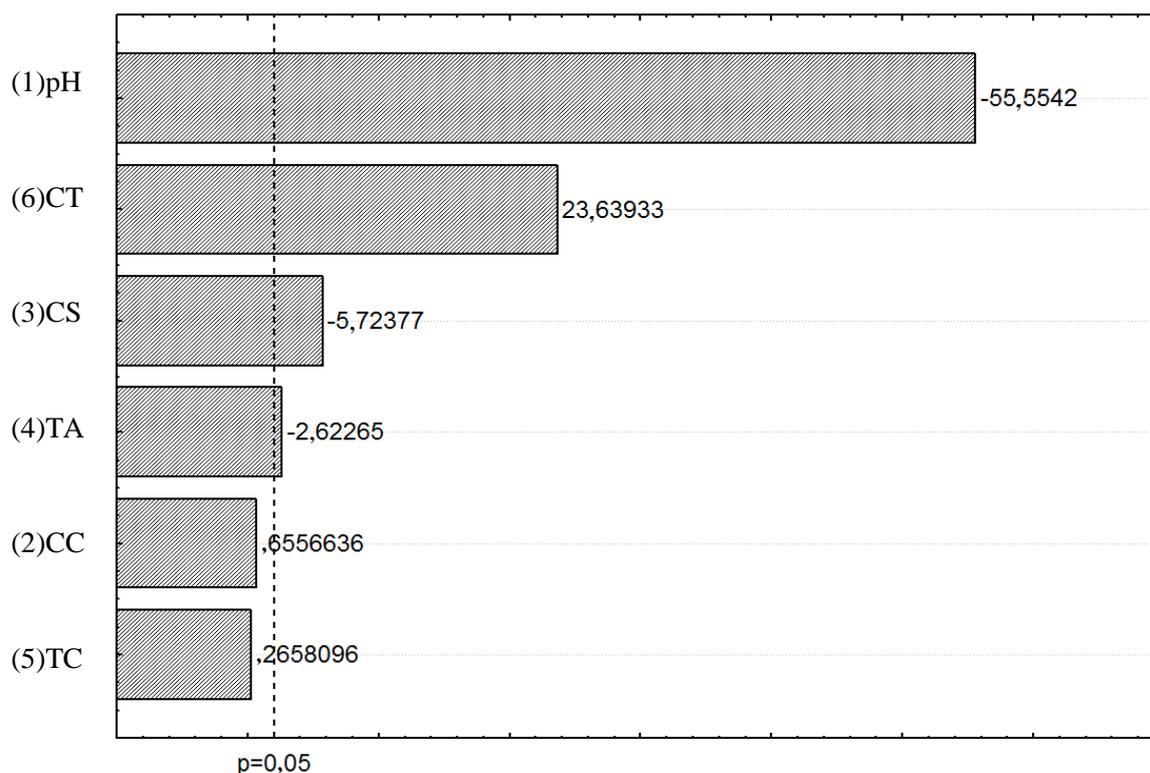
(a)							
Variável	Nível inferior (-1)		Nível superior (+1)				
pH	3,5		8,0				
CC (mg L <sup>-1</sup> )	1,25		2,5				
CS (% , v/v)	0,125		0,25				
TA (min)	10		30				
TC (min)	5		10				
CT (mmol L <sup>-1</sup> )	2,5		12,5				

(b)							
Experimento	pH	CC	CS	TA	TC	CT	ABS
1	-1	-1	-1	-1	1	1	0,271/0,267
2	1	-1	-1	-1	-1	1	0,051/0,036
3	-1	1	-1	-1	-1	1	0,291/0,299
4	1	1	-1	-1	1	1	0,031/0,035
5	-1	-1	1	-1	-1	1	0,290/0,331
6	1	-1	1	-1	1	1	0,025/0,023
7	-1	1	1	-1	1	1	0,325/0,321
8	1	1	1	-1	-1	1	0,035/0,031
9	-1	-1	-1	1	-1	1	0,312/0,301
10	1	-1	-1	1	1	1	0,030/0,031
11	-1	1	-1	1	1	1	0,308/0,309
12	1	1	-1	1	-1	1	0,045/0,044

13	-1	-1	1	1	1	1	0,251/0,245
14	1	-1	1	1	-1	1	0,027/0,022
15	-1	1	1	1	-1	1	0,257/0,287
16	1	1	1	1	1	1	0,039/0,051
17	1	1	-1	-1	-1	-1	0,049/0,048
18	1	-1	1	-1	-1	-1	0,049/0,050
19	-1	1	1	-1	-1	-1	0,101/0,116
20	1	-1	-1	1	-1	-1	0/0
21	-1	1	-1	1	-1	-1	0,205/0,124
22	-1	-1	1	1	-1	-1	0,07/0,088
23	1	1	1	1	-1	-1	0/0
24	1	-1	-1	-1	1	-1	0/0
25	-1	1	-1	-1	1	-1	0,191/0,154
26	-1	-1	1	-1	1	-1	0,148/0,154
27	1	1	1	-1	1	-1	0/0
28	-1	-1	-1	1	1	-1	0,219/0,246
29	1	1	-1	1	1	-1	0/0
30	1	-1	1	1	1	-1	0/0
31	-1	1	1	1	1	-1	0,108/0,120
32	-1	-1	-1	-1	-1	-1	0,161/0,152

CC: concentração do complexante, CS: concentração do surfactante, TA: tempo de aquecimento, TC: tempo de centrifugação, CT: concentração do tampão.



**Figura 3.8** Gráfico de Pareto de efeitos padronizados obtidos a partir do conjunto de dados da tabela 3.2b para avaliação da significância da variável em um nível de confiança de 95%. CC: concentração do complexante, CS: concentração de surfactante, TA: tempo de aquecimento, TC: tempo de centrifugação, CT: concentração do tampão

Para a aplicação da matriz de Doehlert, o pH e a concentração de tampão foram estudadas em cinco níveis e a concentração de surfactante em três níveis. A matriz experimental completa e as respostas obtidas são apresentadas na Tabela 3.3. Uma função quadrática foi ajustada a este conjunto de dados para descrever o comportamento da resposta e fazer previsões sobre os valores ótimos onde as maiores extrações de vanádio podem ser obtidas. A equação que descreve a superfície de resposta é apresentada abaixo e as superfícies de resposta parciais geradas por ela são mostradas na Figura 3.9:

$$R(\text{abs}) = 0,535 - 0,0871(\text{pH}) + 3,18 \times 10^{-3}(\text{pH})^2 + 1,61 \times 10^{-4}(\text{CT}) - 1,45 \times 10^{-7}(\text{CT})^2 - 4,21 \times 10^{-4}(\text{CS}) + 8,26 \times 10^{-8}(\text{CS})^2 - 6,09 \times 10^{-6}(\text{pH})(\text{CT}) + 3,67 \times 10^{-5}(\text{pH})(\text{CS}) - 5,51 \times 10^{-8}(\text{CT})(\text{CS}) \quad \text{Eq (3.1)}$$

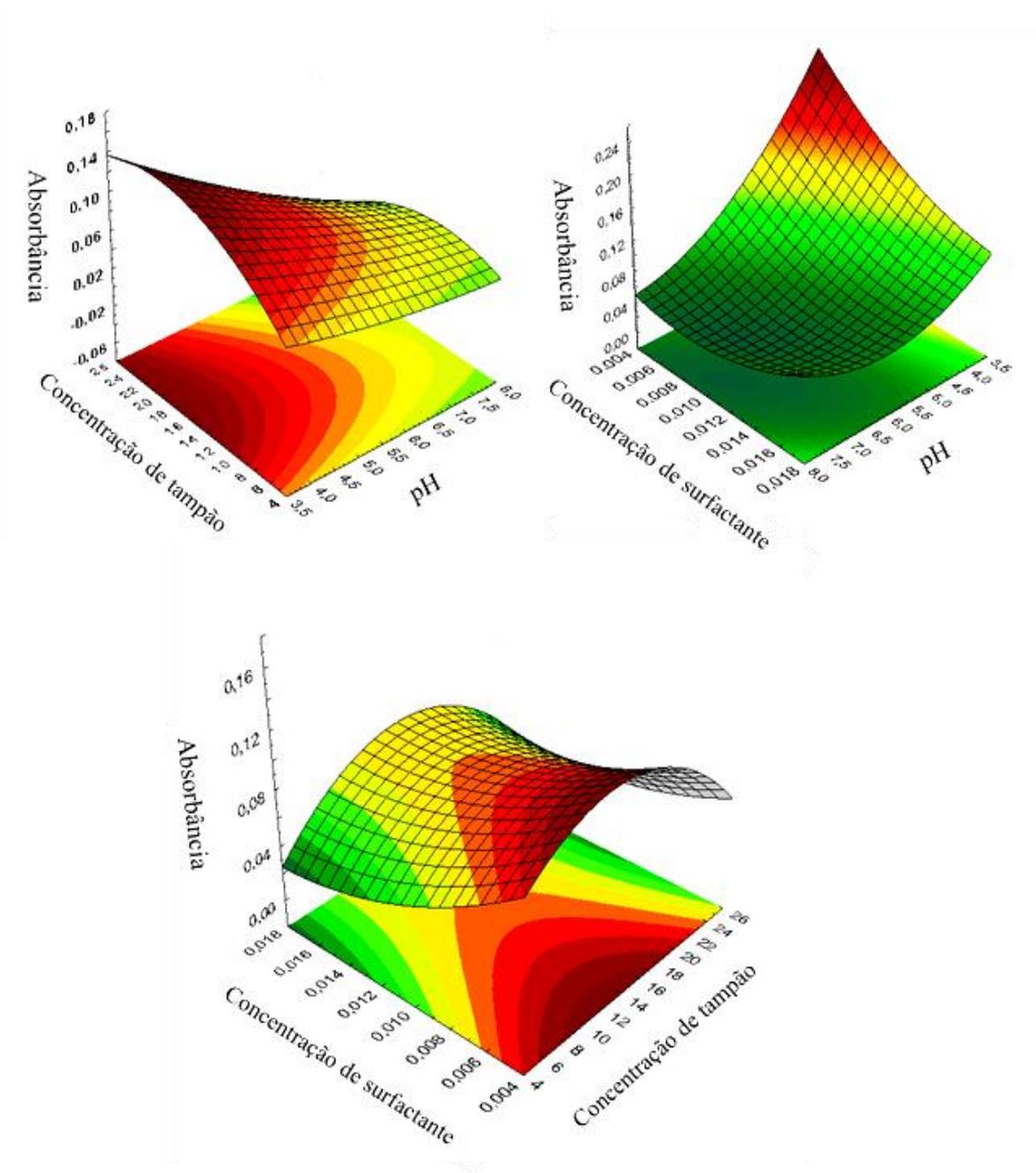
**Tabela 3.3** Matriz Doehlert aplicada para a otimização das condições de extração no ponto nuvem do vanádio.

Experimento	pH	CT (mmol L <sup>-1</sup> )	CS (% , v.v <sup>-1</sup> )	Absorbância
1	5,7	2,5	0,1145	0,0465/0,0555
2	4,7	2,0	0,0573	0,1275/0,1470
3	4,7	2,0	0,1717	0,0915/0,1050
4	6,7	2,0	0,0573	0,0675/0,0615
5	6,7	2,0	0,1717	0,0495/0,0450
6	3,7	1,5	0,1145	0,1335/0,1260
7	5,7	1,5	0,1145	0,0825/0,0705
8	7,7	1,5	0,1145	0,0480/0,0495
9	4,7	1,0	0,0573	0,1590/0,1665
10	4,7	1,0	0,1717	0,0660/0,0720
11	6,7	1,0	0,0573	0,0645/0,0510
12	6,7	1,0	0,1717	0,0555/0,0645
13	5,7	0,5	0,1145	0,0570/0,0540

Variáveis fixadas: Tempo de aquecimento = 10 min; tempo de centrifugação = 10 min (3000 rpm); Concentração do complexante =  $2.87 \times 10^{-3}$  μL. CS: concentração do surfactante, CT: concentração do tampão.

A superfície de resposta é caracterizada por ter um ponto de sela como ponto crítico. O ponto de sela é uma inflexão e suas coordenadas não são as condições experimentais que

geram a melhor extração do metal. Assim, os valores de (pH = 3,7; concentração de tampão = 1,5 mmol L<sup>-1</sup> e concentração de surfactante = 0,085% v/v) foram selecionados como valores ótimos por inspeção visual da superfície de resposta.



**Figura 3.9** Superfícies de resposta parciais obtidas após o ajuste de um modelo quadrático com as respostas de absorbância e fixando-se a variável não representada em seu valor central.

Para finalizar a otimização, aplicou-se um planejamento de misturas com restrição para encontrar a melhor proporção entre as soluções de extração (Triton X-114 10%, 5-Br-

PADAP 200 mg L<sup>-1</sup> e tampão acetato 1,0 mol L<sup>-1</sup>). Todas as outras variáveis foram mantidas em seus valores ótimos. Na Tabela 3.4 são mostrados os resultados obtidos após a realização de cada experimento de acordo com o que foi definido pela matriz experimental.

**Tabela 3.4 (a)** Limites inferiores e superiores para os componentes da mistura e **(b)** matriz experimental aplicada para otimização das proporções entre as soluções extratoras em CPE de vanádio.

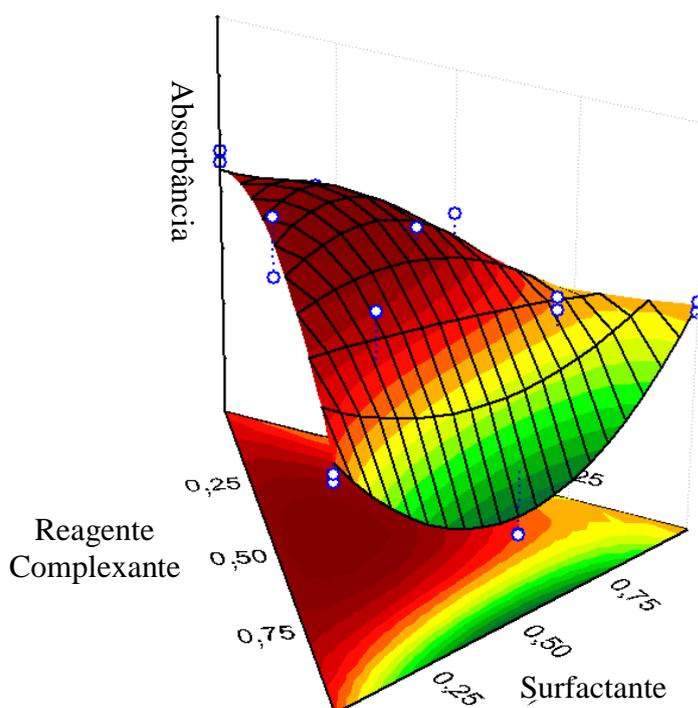
(a) Restrição				
Variáveis	Limite inferior		Limite superior	
VC, µL	200		600	
VS, µL	400		800	
VT, µL	200		600	
(b) Matriz experimental e respostas				
Experimento	VC µL	VS, µL	VT, µL	Absorbância
1	200	400	600	0,351/0,370
2	200	800	200	0,284/0,302
3	600	400	200	0,295/0,308
4	200	600	400	0,356/0,222
5	400	400	400	0,486/0,386
6	400	600	200	0,051/0,049
7	333	533	333	0,345/0,455
8	267	467	467	0,417/0,322
9	467	467	267	0,442/0,444
10	267	667	267	0,324/0,303

Variáveis fixadas: Tempo de aquecimento = 10 min; tempo de centrifugação = 10 min (3000 rpm); VC: volume de complexante, VS: volume de surfactante, VT: volume de tampão.

O modelo cúbico especial foi a função ajustada que melhor descreveu o comportamento dos dados e este modelo matemático foi escolhido para encontrar os valores ótimos. A equação que descreve essa superfície (Figura 3.10) é apresentada a seguir, onde x, y e z são os volumes de complexante, de surfactante e de solução tampão, respectivamente, e Abs é a absorvância:

$$\text{Abs} = 0,327x + 0,298y + 0,339z - 0,928xy + 0,430xz - 0,184yz + 4,94xyz \quad \text{Eq (3.2)}$$

A superfície de resposta da mistura apresentou um máximo e a localização coordenada do ponto crítico corresponde as condições experimentais ótimas. Assim, as proporções ótimas são as seguintes: 28,3% (340  $\mu\text{L}$ ) de solução complexante, 39,2% (470  $\mu\text{L}$ ) de solução Triton X-114 e 32,5% (390  $\mu\text{L}$ ) de solução tampão. As três abordagens multivariadas permitiram determinar as condições das variáveis para a obtenção de melhor resposta analítica na aplicação da CPE para a determinação de vanádio em amostras de águas. A redução no número de experimentos, quando comparado a otimização univariada, é uma grande vantagem pois, reduz o consumo de reagentes, tempo de análise e possibilita avaliar possíveis interações entre os fatores.



**Figura 3.10** Superfície de resposta obtida após o ajuste do modelo cúbico especial a partir dos dados da matriz experimental descrita na Tabela 3.4

### 3.6.3 Características analíticas e aplicação

As características analíticas foram estabelecidas empregando as condições indicadas no processo de otimização e utilizando o programa de aquecimento apresentado na Tabela 3.1. Curvas analíticas obtidas sem a pré-concentração foram determinadas com soluções padrão na faixa de concentração 20-100  $\mu\text{g L}^{-1}$ . Assim, a equação  $A = 0,0030 [V] - 0,001$  ( $R = 0,996$ ) foi estabelecida, onde  $A$  é o sinal analítico em termos de absorbância e  $[V]$  é a

concentração de vanádio em  $\mu\text{g L}^{-1}$ . A curva analítica obtida após o procedimento de extração em ponto nuvem empregando padrões variando de 1,0 a 50,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  foi:  $A = 0,040 [V] + 0,005$  ( $R = 0,998$ ).

Os valores de (LOD) e (LOQ) foram estimados como  $\text{LOD} = 3.s / a$  e  $\text{LOQ} = 10.s / a$ , respectivamente, onde  $a$  é a inclinação da curva analítica obtida após a CPE e  $s$  é o desvio padrão de dez medições consecutivas do sinal em branco. Para o procedimento proposto, o vanádio apresentou valores de LOD e LOQ de 0,13 e 0,42  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. O fator de enriquecimento foi calculado pela divisão da inclinação da curva analítica obtida após a CPE pela inclinação da curva analítica sem pré-concentração. O fator de enriquecimento calculado para este método foi de 13,3.

Para avaliar a exatidão do método, duas estratégias foram adotadas: testes de adição e recuperação e análise de um material de referência certificado. Os resultados para testes de adição e recuperação em amostras sintéticas preparadas a partir de soluções padrão de vanádio são apresentados na Tabela 3.5. Como pode ser visto, recuperações entre 90 e 123% foram obtidas. Para níveis traços de metais, esses valores de recuperação são considerados adequados [141, 142]. A análise do material de referência certificado (oligoelementos na água, NIST 1643e) comprovou que o método desenvolvido possui exatidão na determinação deste analito na amostra de água. O teste t pareado foi aplicado aos resultados obtidos e mostrou que não houve diferenças entre o valor certificado ( $36,93 \pm 0,57 \mu\text{g L}^{-1}$ ) e os valores encontrados ( $39,7 \pm 3,7 \mu\text{g L}^{-1}$ ) para o vanádio com nível de confiança de 95 %. O método proposto foi aplicado para determinação de vanádio em amostras de águas naturais coletadas em área de mineração de vanádio (Maracás, Bahia, Brasil) e águas coletadas em poços tubulares localizados nas instalações de postos revendedores de combustíveis. Os resultados são apresentados na Tabela 3.6. As concentrações de vanádio nestas amostras variaram entre 0,36 e 2,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ . O Conselho Nacional de Meio Ambiente na sua Resolução CONAMA nº 396/2008, dispõe sobre as águas subterrâneas e estabeleceu uma concentração máxima permitida de até 50  $\mu\text{g L}^{-1}$  de vanádio em água para consumo humano e até 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  para recreação, irrigação e dessedentação de animais. Os valores encontrados para a concentração de vanádio nas águas analisadas ficaram abaixo do estabelecido pelo órgão ambiental brasileiro. As concentrações de vanádio em águas coletadas nos poços tubulares de postos de combustíveis são tão baixas quanto as concentrações encontradas em águas naturais superficiais ou subterrâneas coletadas em quintais ou lagoas da cidade de Maracás-BA. O

teste de adição e recuperação também foi realizado nas amostras reais e recuperações entre 83 e 118% foram alcançadas.

**Tabela 3.5** Testes de adição padrão e recuperação para amostras sintéticas de água preparadas a partir de padrões de vanádio.

Amostra	Concentração adicionada, $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentração encontrada, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %
1	10,0	$10,5 \pm 0,5$	105
2	15,0	$13,4 \pm 0,3$	90
3	20,0	$24,6 \pm 0,4$	123
4	30,0	$34,0 \pm 0,2$	113
<b>NIST 1643e</b>	<b><math>36,93 \pm 0,57</math></b>	<b><math>39,7 \pm 3,7</math></b>	<b>107</b>

**Tabela 3.6** Determinação de vanádio em amostras de águas por HR-CS GF AAS depois da extração no ponto nuvem.

Amostra	Cidade	Tipo de amostra	Adicionado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Encontrado, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %
1	Maracás	Água de lagoa	0	$1,28 \pm 0,04$	
			5,0	$6,20 \pm 0,08$	94
2	Maracás	Águas subterrâneas em quintais	0	$0,51 \pm 0,04$	
3	Maracás	Águas subterrâneas em quintais	0	$< 0,42$	
4	Maracás	Água de lagoa	0	$11,56 \pm 0,39$	
			5,0	$17,68 \pm 0,44$	122
5	Itaquara	Águas subterrâneas perto de posto de gasolina	0	$0,59 \pm 0,16$	-
			0,5	$1,11 \pm 0,15$	103
			1,5	$2,20 \pm 0,14$	119
			3,0	$3,65 \pm 0,08$	110
6	Jaguaquara	Águas subterrâneas perto de posto de gasolina	0	$< 0,42$	-
			0,5	$0,92 \pm 0,15$	117
			1,5	$1,84 \pm 0,14$	94
			3,0	$3,33 \pm 0,43$	92
7	Salvador	Águas subterrâneas perto de posto de gasolina	0	$1,04 \pm 0,09$	-
			0,5	$1,46 \pm 0,20$	84
			1,5	$2,42 \pm 0,19$	91
8	Salvador	Águas subterrâneas perto de posto de gasolina	0	$0,60 \pm 0,08$	-
9	Salvador	Águas subterrâneas perto de posto de gasolina	0	$0,83 \pm 0,14$	

### 3.7 CONCLUSÃO

O método analítico desenvolvido utilizando extração em nuvem como técnica de pré-concentração se mostrou ecologicamente correto, fácil, rápido e eficiente para a extração e pré-concentração de vanádio a partir de amostras de águas. Utilizando três abordagens multivariadas, foi possível selecionar e otimizar as variáveis envolvidas na extração de vanádio das amostras estudadas e garantir as melhores características analíticas para o método desenvolvido. A aplicação da extração no ponto nuvem associada à técnica de GF AAS, permitiu aumentar a sensibilidade para determinação de vanádio por uma técnica analítica já sensível. O uso do método proposto na análise de amostras de águas subterrâneas coletadas de poços de tubulares próximos a postos de gasolina comprovou sua aplicabilidade a este tipo de amostras. Não houve caso de concentrações elevadas que pudessem indicar uma possível contaminação pelo vanádio nos locais de coleta.

## CAPÍTULO 4



### **4 APLICAÇÃO DE PLANEJAMENTOS MULTIVARIADOS NO DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE VANÁDIO, COBRE E NÍQUEL EM GASOLINA BRASILEIRA UTILIZANDO HR-CS- GFAAS DEPOIS DE EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO**

#### 4.1 INTRODUÇÃO

A gasolina tem composição complexa que depende de fatores como qualidade da matéria prima; origem do petróleo; e processos de produção [143]. Na sua composição há hidrocarbonetos olefênicos, parafínicos, naftalênicos e aromáticos e, em menores teores, compostos de enxofre, oxigênio e nitrogênio [144]. Diversos tipos de aditivos também podem estar presentes na gasolina para seu uso comercial, com a finalidade de melhorar suas propriedades físico-químicas.

A resolução ANP nº 684/2017 estabelece as especificações das gasolinas de uso automotivo a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional. Para que, qualquer gasolina automotiva seja comercializada em território nacional, a mesma deve atender integralmente à Resolução ANP nº 40/2013, que compreende o Regulamento Técnico ANP nº 3/2013. De tal ato, constam as características físico-químicas a serem observadas para o referido combustível, bem como as metodologias normatizadas aceitas para avaliação de cada um de seus parâmetros, sem que se faça nenhuma distinção quanto à origem da matéria-prima. De acordo com tal resolução, os tipos de gasolina variam em função da sua octanagem, classificando-se em gasolina comum e gasolina premium. Ressalta-se que as especificações nacionais da gasolina estão fortemente alinhadas com especificações internacionais [145]. O etanol anidro é o aditivo mais utilizado na gasolina brasileira. A legislação brasileira em 2018, preconizava um teor obrigatório de 27% (v/v) de etanol anidro na gasolina comum e 25% na gasolina premium [146].

Metais também podem estar presentes na gasolina ou em outros derivados do petróleo, cujo as fontes desses metais podem ser de origem natural, provenientes dos processos de produção, transporte e armazenamento do combustível [55]. O vanádio e o níquel ocorrem naturalmente em grandes quantidades no óleo cru, especialmente nas frações mais pesadas [66]. Podem estar presentes na forma de sais inorgânicos, organometálicos, metaloporfirinas e quelatos com nitrogênios ou oxigênio [147]. As principais fontes de cobre na gasolina são das ligas metálicas que compõem os tanques de transporte ou armazenamento do combustível [148]. O etanol anidro misturado à gasolina também contribui com o teor de cobre pelo mesmo motivo. Mesmo em pequenas quantidades, metais tais como o vanádio, níquel e cobre podem afetar seriamente a qualidade da gasolina [76], comprometendo o desempenho nos motores automobilísticos, devido a formação de goma e precipitados, decomposição do combustível e corrosão das peças do motor [149, 150].

O volume de gasolina, que é consumido no país, também contribui para que grandes quantidades desses metais sejam lançadas para a atmosfera através da combustão, especialmente em grandes cidades. A ANP não possui norma regulatória para estabelecer os teores máximos permitidos de metais na gasolina, exceto para o chumbo que é de  $5 \mu\text{g L}^{-1}$ . Entretanto, a ausência de legislação própria para estabelecer os limites máximos de metais na gasolina não pode ser um desestímulo para o desenvolvimento de novos métodos para a determinação dessas espécies.

Geralmente, os teores de vanádio, cobre e níquel na gasolina estão em níveis traços, o que dificulta sua análise. Diversas técnicas têm sido aplicadas na determinação de metais em gasolina e outros derivados de petróleo, mas devido à complexidade da matriz e elevada carga orgânica, poucas técnicas analíticas permitem a análise direta sem que haja algum tratamento da amostra [151, 152, 59]. Os sistemas emulsificados têm sido amplamente explorados como estratégias para preparação de amostras para análise. As emulsões e microemulsões são especialmente aplicadas em amostras com alto teor de substâncias orgânicas, tais como petróleo bruto [45, 46], derivados de petróleo [47], óleos [48], biocombustíveis [49] e alimentos [50]. A emulsificação transforma a natureza da matriz de forma a adaptá-la às limitações dos instrumentos para análises de amostras com alta carga de substâncias orgânicas, tais com: ICP OES; espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS) e F AAS, evitando assim a necessidade de etapas de decomposição da matriz.

Santelli, R. E. et al. [54] desenvolveram um método baseado na formação de emulsões para a determinação de V em gasolina, diesel e condensado de petróleo por GF AAS. O LOD alcançado foi de  $2,7 \mu\text{g L}^{-1}$ . Outra estratégia analítica, recentemente proposta, é a extração induzida por quebra de emulsão (EIEB). Cassella, R.J. et al. [97] propuseram a extração e determinação de Cu, Fe, Ni e Pb a partir de óleo diesel empregando ETAAS após a EIEB. Os LODs alcançados foram de 114, 183, 145 and 294  $\text{ng L}^{-1}$ , para Cu, Fe, Ni e Pb, respectivamente. Os autores ressaltaram a simplicidade do desenvolvimento da metodologia e descreveram a possibilidade de se utilizar calibração externa com curva de calibração a partir de padrões aquosos.

Nesta etapa do projeto, apresenta-se uma estratégia baseada na abordagem multivariada para a otimização da extração induzida por quebra de emulsão aplicada em gasolina brasileira para a determinação de V, Ni e Cu por HR- CS GFAAS.

## 4.2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método analítico empregando ferramenta quimiométricas para a otimização da extração induzida por quebra de emulsão para determinar V, Ni e Cu em gasolina brasileira empregando HR-CS GF AAS.

### 4.2.1 Objetivos específicos

- Aplicar abordagens multivariadas para estudar as variáveis que afetam o desempenho da extração induzida por quebra de emulsão na determinação de V, Ni e Cu em gasolina;
- Estudar o comportamento térmico dos analitos na determinação por HR-CS GF AAS e estabelecer as temperaturas de pirolise e atomização adequadas para melhor determinação de V, Ni e Cu;
- Avaliar o efeito de matriz na determinação dos analitos;
- Aplicar o método desenvolvido em amostras de gasolina coletadas em postos revendedores de combustíveis

## 4.3 EXPERIMENTAL

### 4.3.1 Instrumentação

As medidas espectrométricas foram obtidas usando um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite de alta resolução e fonte contínua, (HR-CS GF AAS) modelo ContrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) equipado com tubos de grafite revestidos piroliticamente com uma plataforma integrada, um amostrador automático AS-GF (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha), uma lâmpada de arco curto de xenônio de 300 W (XBO 301, GLE, Berlim, Alemanha) operando no modo hot-spot como fonte de radiação contínua, um detector de carga acoplada (CCD) e um monocromador Echelle duplo compacto. O gás argônio de alta pureza (99,99%) foi usado para a purga e proteção do tubo. O programa de aquecimento do forno de grafite para a determinação de vanádio, níquel e cobre neste estudo é dado na Tabela 4.1. Aquisição, tratamento e armazenamento de sinais analíticos (pico de absorção integrado da área) foram realizados pelo software Aspect CS 2.1.2.0. Os dados

foram obtidos selecionando três pixels (pixel central  $\pm 1$ ). Todas as medidas foram realizadas no comprimento de onda de maior sensibilidade, indicado pelo equipamento para cada elemento: 318,3983 nm (V), 324,7540 nm (Cu) e 232,0030 nm (Ni). Uma cuba de ultrassom da marca Cristófoli 2,5 L (potência 0,17 W – 220V) operada na frequência de ultrassom em 42 kHz foi usada para sonicação das amostras e para a solubilização do surfactante em HNO<sub>3</sub>. Também foi utilizado um banho de aquecimento com temperatura controlada por termostato capilar com faixa de controle de 50° a 120 °C e estabilidade em agitação de  $\pm 2$  °C.

**Tabela 4.1** Programa de aquecimento usado na determinação de V, Cu e Ni por HR-CS-GFAAS depois da EIEB.

<b>Etapa</b>	<b>Temperatura, °C</b>	<b>Rampa, °C s<sup>-1</sup></b>	<b>Patamar, s</b>	<b>Fluxo de gás, mL min<sup>-1</sup></b>
Secagem 1	80	6	20	250
Secagem 2	90	3	20	250
Secagem 3	110	5	10	250
Pirólise 1	350	50	20	250
	1700 (V)	300	10	250
Pirólise 2	1100 (Cu)	300	10	250
	1300 (Ni)	300	10	250
	1700 (V)	0	5	0
Gás de purga	1100 (Cu)	0	5	0
	1300 (Ni)	0	5	0
	2700 (v)	FP	8	0
Atomização	2500 (Cu)	FP	8	0
	2600 (Ni)	FP	8	0
	2750 (v)	500	4	250
Limpeza	2600 (Cu)	500	4	250
	2650 (Ni)	500	4	250

#### 4.3.2 Soluções e reagentes

Todos os reagentes utilizados na análise foram com grau de pureza analítica. Água ultrapura foi obtida usando um sistema de purificação Elga (modelo Purelab Classic, High Wycombe, UK). Todas as vidrarias foram imersas em solução de HNO<sub>3</sub> a 10% (v/v) para descontaminação por 24 h e, depois, lavadas com água deionizada e secas em temperatura ambiente. As soluções de vanádio, cobre e níquel foram preparadas a partir de diluições apropriadas dos padrões comerciais (Merck, Kenilworth, NJ, USA) com concentração de 1000 mg L<sup>-1</sup> em solução de HNO<sub>3</sub> 1% (v/v). Uma solução de surfactante Triton X-114 (Vetec,

Rio de Janeiro, RJ, Brazil) 10% (v/v) e uma solução de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) foram preparadas a partir da diluição de volume apropriado do reagente PA em meio aquoso.

#### **4.3.3 Obtenção das amostras**

Seis amostras de gasolina foram coletadas em frasco politereftalato de etileno (PET) de 1000 mL de capacidade apropriado para coleta de combustíveis com tampa batoque, em diferentes postos revendedores de combustíveis das cidades de Jequié, Jaguaquara e Salvador, Bahia. Os frascos foram identificados e guardados em saco plástico fora da exposição direta de luz. Na etapa de otimização, foram utilizadas blends de diferentes tipos de gasolinas (gasolina aditivada e gasolina Comum) de diferentes postos de combustíveis.

#### **4.3.4 Pirólise e curvas de atomização**

O comportamento térmico do vanádio, cobre e níquel foram investigados pela obtenção de suas respectivas curvas de pirólise e atomização sem uso de modificador. Para obter as curvas de pirólise do vanádio, cobre e níquel as temperaturas de atomização foram fixadas em 2700 °C, 2000°C e 2300°C, respectivamente. As temperaturas de pirólise foram estudadas na faixa de 800 a 2000 °C para o vanádio, 700 a 1300 °C para o cobre e 700 a 1900 °C para o níquel. Após selecionada a temperatura de pirólise para cada elemento, estas foram fixadas e as temperaturas de atomização foram variadas de 2300 a 2750 °C, 1800 a 2800°C e 1900 a 2800 °C para o vanádio, cobre e níquel, respectivamente. Todas as medições basearam-se na medida da absorvância integrada da análise de uma amostra de gasolina dopada com 20 µg L<sup>-1</sup> de cada analito e submetidos ao procedimento de EIEB.

#### **4.3.5 Otimização multivariada**

Para a otimização do procedimento de EIEB, foram explorados dois tipos de planejamento multivariado: (i) planejamento fatorial fracionário de dois níveis 2<sup>4-1</sup> e (ii) matriz de Doehlert. Todos os experimentos foram realizados em ordem aleatória utilizando um blend de gasolina dopada com soluções padrão de cada analito e submetidos ao procedimento de EIEB. O planejamento fatorial fracionário 2<sup>4-1</sup> foi realizado com a finalidade de investigar quais variáveis são significativas para o procedimento de EIEB. Na Tabela 4.2,

apresenta-se: (a) os níveis inferiores e superiores estabelecidos para cada variável estudada, (b) a matriz experimental e os resultados do planejamento fatorial  $2^{4-1}$  com o procedimento de EIEB. Uma matriz Doehlert foi aplicada para otimização do procedimento de EIEB. Na Tabela 4.3 é apresentada a matriz que foi utilizada para estudar as variáveis: volume de surfactante Triton X-114 10% (v/v) em cinco níveis (entre 100  $\mu$ L a 900  $\mu$ L); tempo de sonicação em cinco níveis (entre 10 e 50 min); e temperatura de quebra em três níveis (entre 60 e 90  $^{\circ}$ C). As demais variáveis foram fixadas: volume de amostra em 5,0 mL, volume final da mistura em 10,0 mL, volume de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) em 200  $\mu$ L, e tempo de aquecimento em 30 min.

**Tabela 4.2a** Níveis inferiores e superiores estabelecidos para o planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$ . **4.2b** Matriz experimental codificada e resultados obtidos em cada experimento após o procedimento de EIEB.

Variável	Nível inferior	Nível superior
Volume de HNO <sub>3</sub> , ( $\mu$ L)	200	1500
Volume de Triton X-114, ( $\mu$ L)	100	1000
Tempo de Sonicação, (min)	10	60
Temperatura de quebra, ( $^{\circ}$ C)	50	90

**Tabela 4.2b**

Experimento	Volume de HNO <sub>3</sub> 10% (v/v)	Volume de Triton X-114 10% (v/v)	Tempo de Sonicação, min	Temperatura de quebra, $^{\circ}$ C	V	Ni	Cu
1	200	100	10	50	0,04265	0,06092	0,19769
2	1500	100	10	90	0,03138	0,04127	0,46382
3	200	1000	10	90	0,02802	0,03859	0,8289
4	1500	1000	10	50	0	0	0
5	200	100	60	90	0,0254	0,04165	0,21203
6	1500	100	60	50	0,02728	0,03662	0,54166
7	200	1000	60	50	0	0	0
8	1500	1000	60	90	0,02449	0,04246	0,19814
9	850	550	35	70	0,02412	0,04239	0,22753
10	850	550	35	70	0,0217	0,04250	0,22080
11	850	550	35	70	0,02332	0,04261	0,21423

**Tabela 4.3** Matriz Doehlert aplicada para a otimização das principais variáveis do procedimento EIEB e respostas para os analitos estudados.

Experimento	Volume de Triton X-114 10% (v/v)	Tempo de Sonicação, (min)	Temperatura de quebra, °C	V	Ni	Cu
1	900	30	75	0,02744/0,02626	0,05447/0,05079	0,46410/0,43272
2	700	20	60	0	0	0
3	700	20	90	0,00539/0,00507	0,03869/0,03571	0,33124/0,31508
4	700	40	60	0	0	0
5	700	40	90	0,01541/0,01487	0,02005/0,01869	0,30114/0,28190
6	500	10	75	0,00250/0,00236	0,03490/0,03158	0,39005/0,35291
7	500	30	75	0,001025/0,00949	0,03479/0,03173	0,37884/0,34552
8	500	50	75	0,00165/0,00155	0,01731/0,01597	0,32341/0,29853
9	300	20	60	0	0	0
10	300	20	90	0,00579/0,00557	0,02098/0,01964	0,48277/0,46596
11	300	40	60	0	0	0
12	300	40	90	0,00543/0,00517	0,03232/0,03008	0,33525/0,32211
13	100	30	75	0,01555/0,01435	0,06371/0,05857	0,37718/0,34678

Variáveis fixadas: Volume de amostra 5,0 mL; Volume de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) em 200 µL; tempo de aquecimento: 30 min e volume final de 10,0 mL.

#### 4.4 PROCEDIMENTO GERAL DA EIEB APÓS A OTIMIZAÇÃO

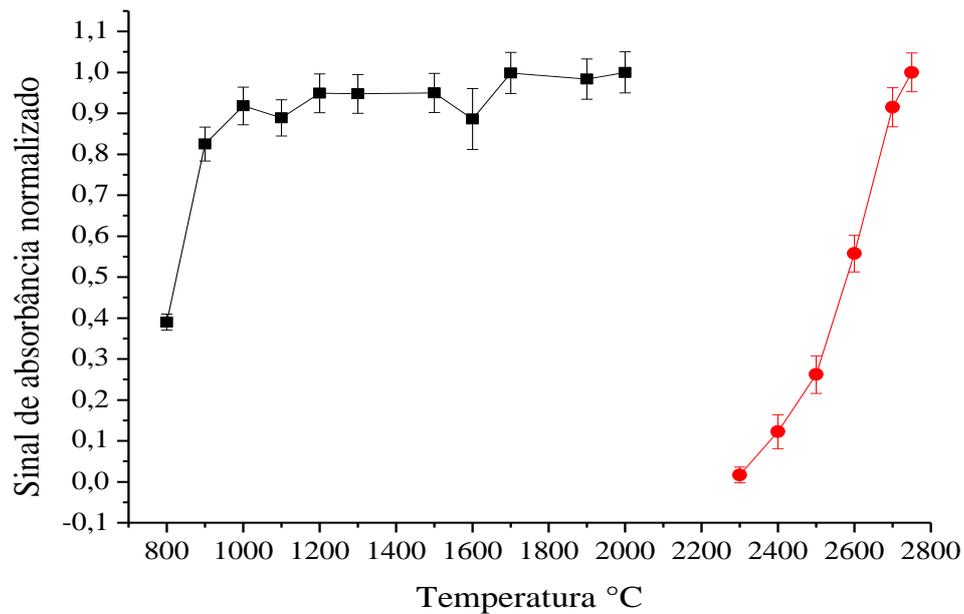
Para o procedimento de EIEB, uma alíquota de 5,0 mL de gasolina foi transferida para um tubo de ensaio de vidro com capacidade de 15 mL e, logo depois, foi adicionado um volume de 800 µL de surfactante Triton X-114 10% (v/v) e 200 µL HNO<sub>3</sub> 10% (v/v). Água ultrapura foi adicionada até completar um volume final para 10,0 mL. O tubo de ensaio foi revestido com filme plástico e agitado manualmente por 30 s. Após a agitação, um banho de ultrassom foi usado para sonicação da amostra por tempo de 30 min. Posteriormente, a amostra foi aquecida por 30 min a 80 °C para a quebra da emulsão e separação das fases. A fase orgânica foi separada por um sistema simples de sucção produzido por um frasco pisete conectado a um capilar. Um volume de 20 µL da fase aquosa foi injetado no forno de grafite para a análise nas condições operacionais descritas na Tabela 4.1.

#### 4.5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

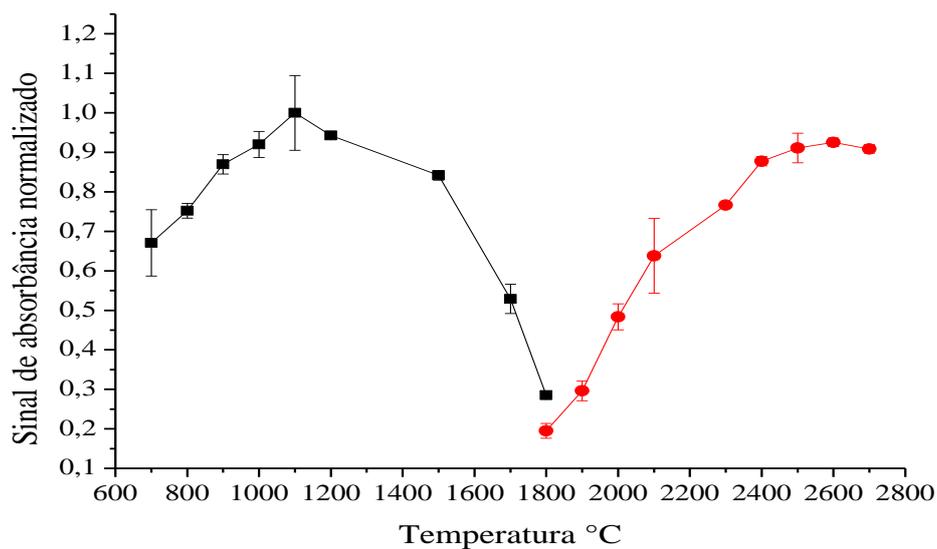
##### 4.5.1 Curvas de pirólise e atomização

O comportamento térmico dos analitos foi estudado com o compromisso de se obter a melhor condição entre a quantidade de analito injetado no forno de grafite e a intensidade do sinal de absorvância durante a análise por HR-CS GFAAS, de modo a se reduzir possíveis perdas de analito. Nas Figuras 4.1, 4.2 e 4.3 são mostradas as curvas de pirólise e atomização para o V, Cu e Ni, respectivamente.

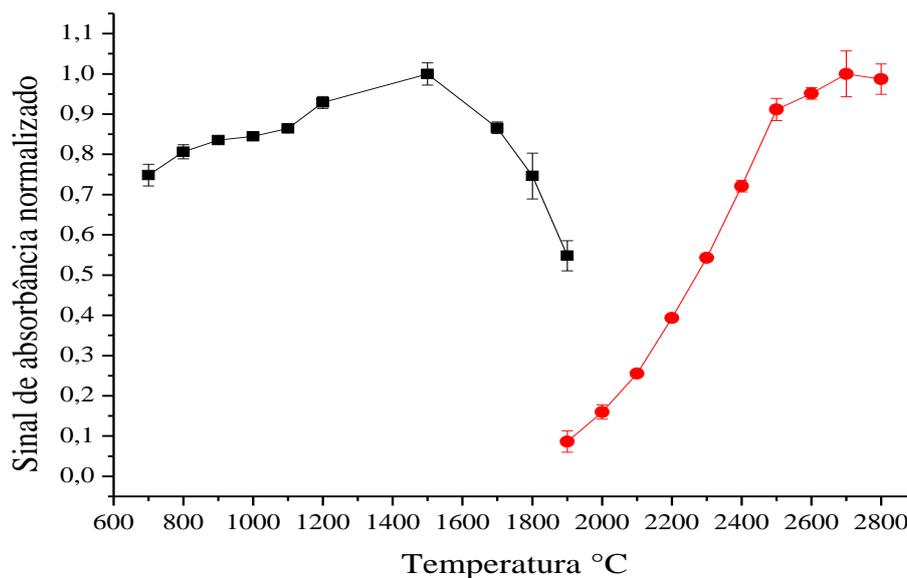
A análise gráfica das curvas de pirólise e atomização permitiram a seleção das temperaturas que apresentaram o melhor sinal analítico para determinação de vanádio, cobre e níquel. No caso do vanádio, Figura 4.1, observa-se que acima da temperatura de 1000 °C a curva de pirólise não apresenta um pico máximo seguido de um decaimento, como é normalmente esperado. Este perfil da curva de pirólise pode ser observado nos casos do cobre e níquel nas Figuras 4.2 e 4.3. O vanádio é um elemento refratário e não sofre perdas apreciáveis mesmo em temperaturas de pirólise mais elevadas. Quanto a temperatura de atomização, observa-se resposta máxima até o limite de temperatura estudado de 2800°C. Temperaturas mais elevadas não foram estudadas e uma temperatura de atomização menor foi escolhida com o compromisso de manter uma boa sensibilidade analítica e preservar uma melhor vida útil do tubo de grafite. As condições escolhidas de pirólise e atomização foram: 1700 e 2700 °C; 1100 e 2500 °C; 1500 e 2600 °C para o V, Cu e Ni respectivamente.



**Figura 4.1** Curva de pirólise (■) e atomização (●) para V em solução extraída da quebra de emulsão da gasolina dopada com  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  do analito.



**Figura 4.2** Curva de pirólise (■) e atomização (●) para Cu em solução extraída da quebra de emulsão da gasolina dopada com solução padrão  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  do analito.



**Figura 4.3** Curva de pirólise (■) e atomização (●) para Ni em solução extraída da quebra de emulsão da gasolina dopada com solução padrão  $20 \mu\text{g L}^{-1}$  do analito.

#### 4.5.2 Etapa de otimização

O procedimento de extração induzida por quebra de emulsão envolve variáveis que afetam o processo e, por isso, precisam ser otimizadas. O planejamento fatorial fracionário foi escolhido para avaliar a significância das variáveis no processo, porque viabiliza informações preliminares de desempenho dos fatores com um número menor de experimentos, reduzindo custos e tempo, quando comparado com o planejamento fatorial completo, sem, no entanto, afetar a capacidade de decisão e avaliação dos resultados, quando tomados os devidos cuidados de interpretação.

As variáveis envolvidas no estudo foram: volume de surfactante Triton X-114 10% (v/v) (CS), volume de  $\text{HNO}_3$  10% (v/v) (CA), tempo de sonicação (TS) e temperatura de quebra (TQ). O domínio experimental, representado pelos limites inferiores (-1) e superiores (+1) de cada variável é apresentado na Tabela 4.2a. Na matriz experimental, Tabela 4.2b, o contraste do fator principal (TQ) está sendo deliberadamente confundido com os contrastes de interações de III ordem. Geralmente, interações de alta ordem tendem a não terem efeitos estatísticos significativos para o processo e, por isso, ao serem confundidos com um fator principal, podem fornecer informações deste fator.

Nas Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 são apresentados os gráficos de pareto e revelam que todas as variáveis estudadas afetam significativamente a extração de vanádio, níquel e cobre, exceto o volume de HNO<sub>3</sub> 10% (v/v) para os casos da extração do vanádio e cobre. É possível verificar também que a redução da concentração de surfactante (CS) aumenta a resposta para todos os analitos estudados, sendo de maneira mais significativamente para o vanádio e níquel. O surfactante desempenha uma função muito importante no procedimento de EIEB, possibilitando a formação da emulsão e permitindo uma interação física com maior superfície de contato entre a fase aquosa com a fase orgânica. No entanto, após a quebra da emulsão, o surfactante permanece quase que por completo na fase aquosa e, por isso, o aumento do volume de surfactante contribui para o efeito de diluição.

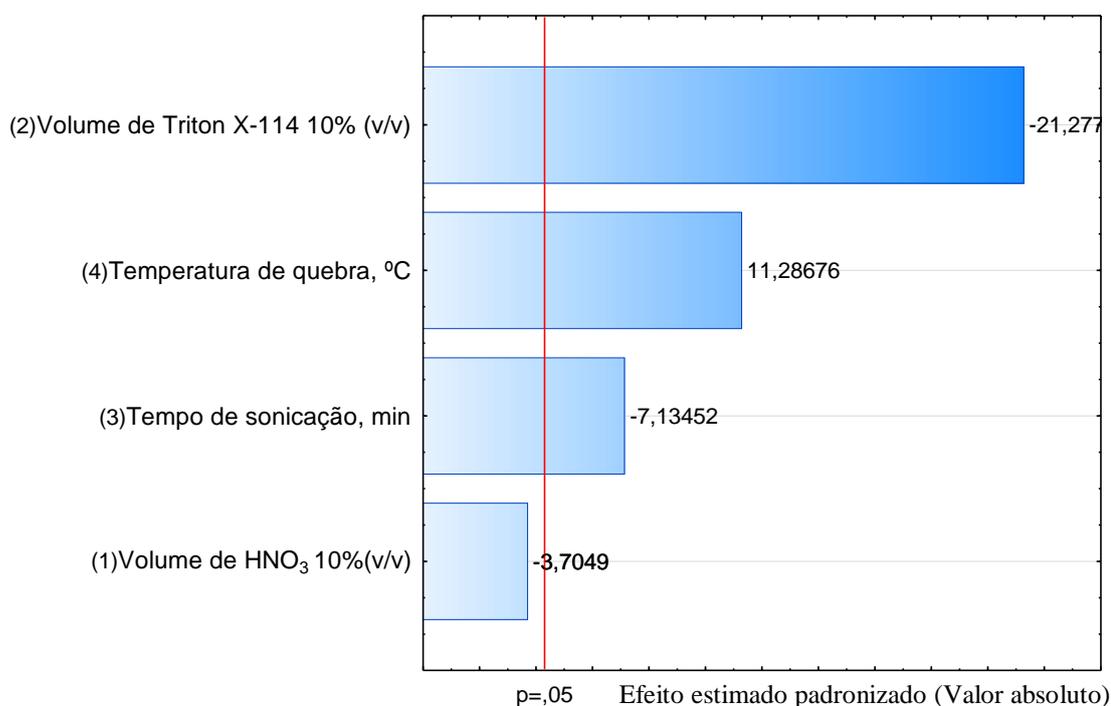
O efeito da (TQ) foi significativa e positiva em todos os casos. O aumento da temperatura de quebra contribuiu para uma melhor resposta. A variável (CA) foi significativa para a extração de níquel, mas não se mostrou significativa (no campo experimental delimitado) para os casos do vanádio e cobre por isso, não foi utilizada para compor o estudo seguinte (a matriz Doehlert).

O teste de curvatura mostrou falta de curvatura apenas para vanádio. Para usar esses resultados na construção de um planejamento Doehlert, deve-se lembrar que a ampliação do domínio experimental está condicionada a algumas limitações físicas como, por exemplo: a concentração mínima de surfactante para garantir a formação da emulsão e o limite de temperatura da qual não atinja o ponto de ebulição do sistema, especialmente no cuidado com a manipulação de líquidos voláteis e inflamáveis como a gasolina. Desta forma, a matriz Doehlert foi gerada utilizando as variáveis (CS) e (TS) em cinco níveis e (TQ) em três níveis, apresentadas juntamente com as respostas na Tabela 4.3.

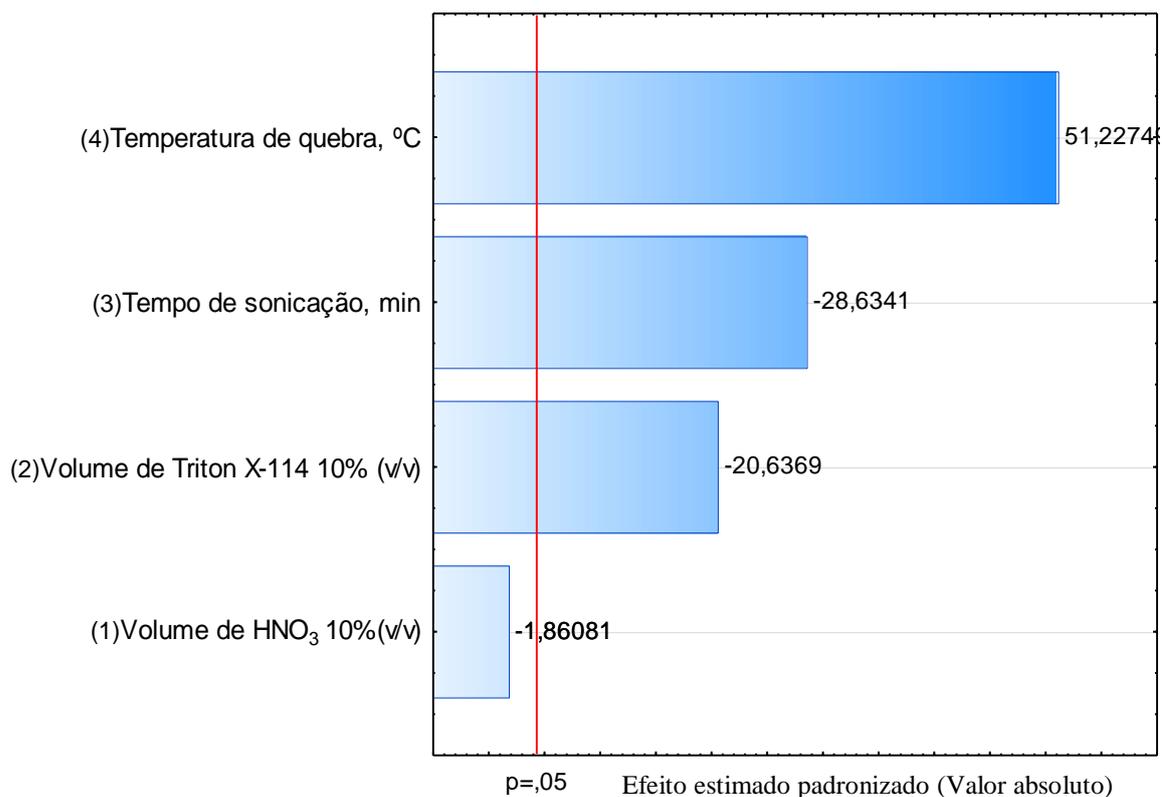
Uma função quadrática foi ajustada ao conjunto de dados para descrever o comportamento das respostas e fazer previsões sobre as melhores condições de extração do vanádio, cobre e níquel. Superfícies de respostas foram geradas em função das respostas individuais. Nas Figuras 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 e 4.12 são apresentadas as condições das variáveis em função do sinal de absorbância para o vanádio, cobre e níquel, respectivamente. Função de desejabilidade foi aplicada com a finalidade de obter as condições de máxima resposta para a extração simultâneas dos três analitos de interesse. Todas as três respostas são combinadas em uma única, a desejabilidade global (DG) apresentada na Equação 4.1.

$$DG = - 9,70079 - 0,00214VS + 0,0397TS - 0,00075TS^2 + 0,25705TQ - 0,00164TQ^2 \quad \text{Eq. 4.1}$$

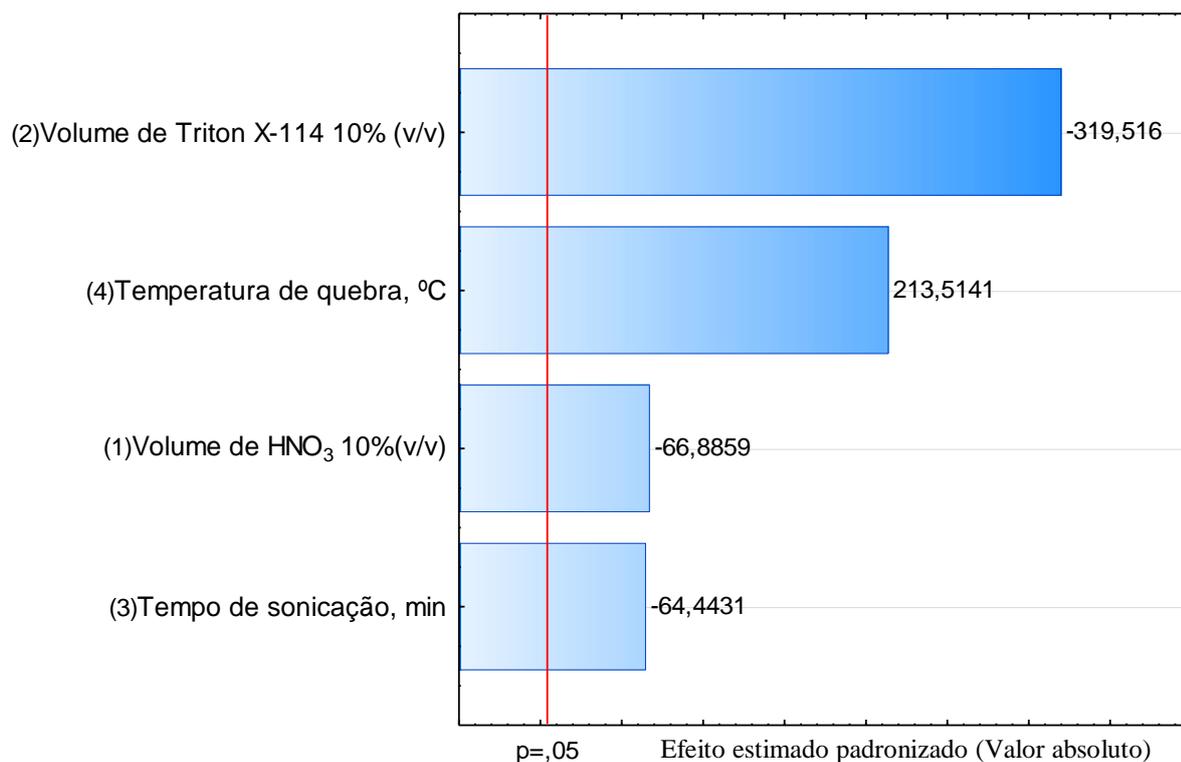
As respostas ótimas que satisfazem, simultaneamente, a extração de todos analitos podem ser observados pelos perfis de desejabilidade mostrados na Figura 4.13. Os valores de 800  $\mu\text{L}$  de surfactante Triton X-114 10% (v/v), 28 min de sonicação e 80  $^{\circ}\text{C}$  de temperatura de quebra também podem ser visualmente inspecionados pela análise das superfícies de respostas obtidas em função da desejabilidade global mostrada na Figura 4.14.



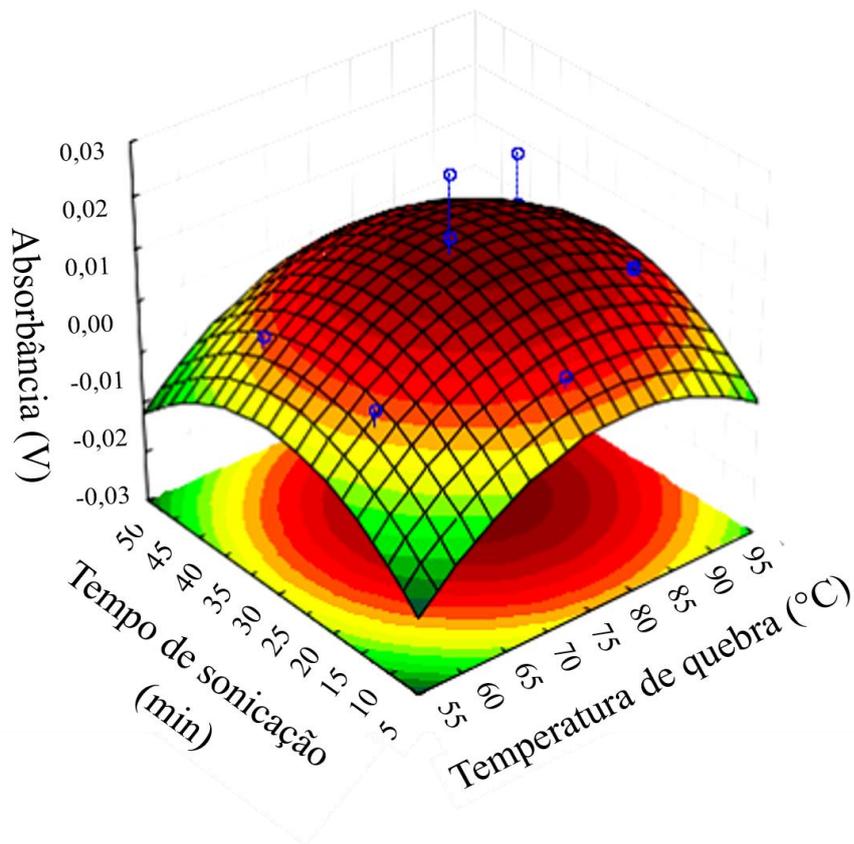
**Figura 4.4** Gráfico de Pareto gerado a partir dos dados obtidos na aplicação do planejamento fatorial  $2^{4-1}$  usando a extração induzida por quebra de emulsão na determinação de vanádio em gasolina.



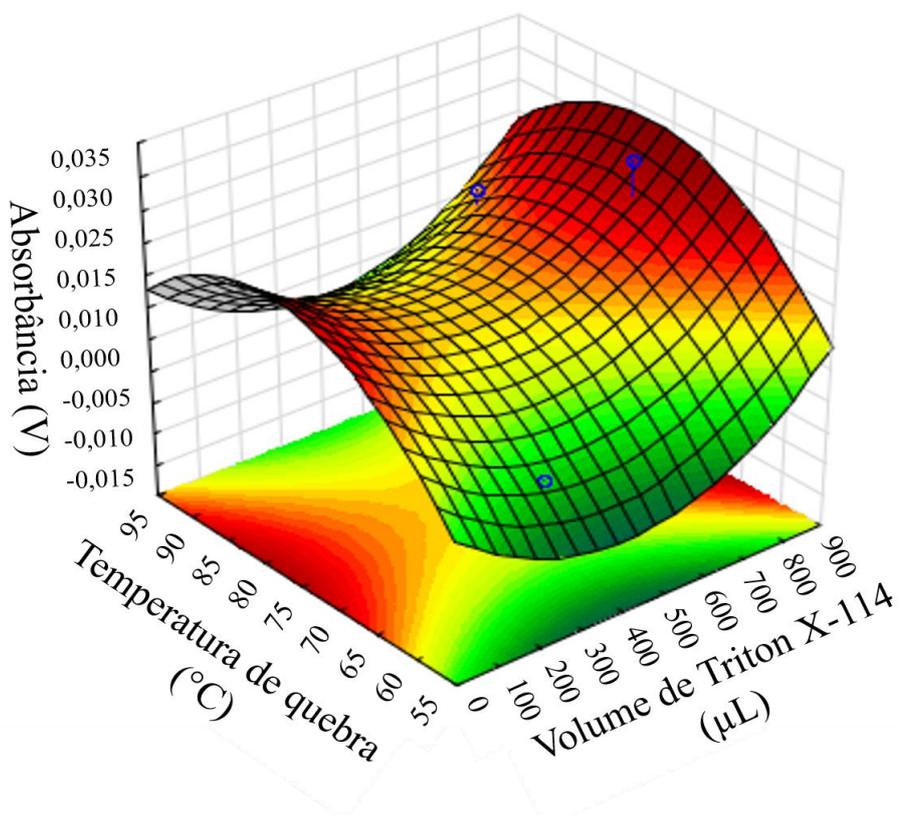
**Figura 4.5** Gráfico de Pareto gerado a partir dos dados obtidos na aplicação do planejamento fatorial  $2^{4-1}$  usando a extração induzida por quebra de emulsão na determinação de cobre em gasolina.



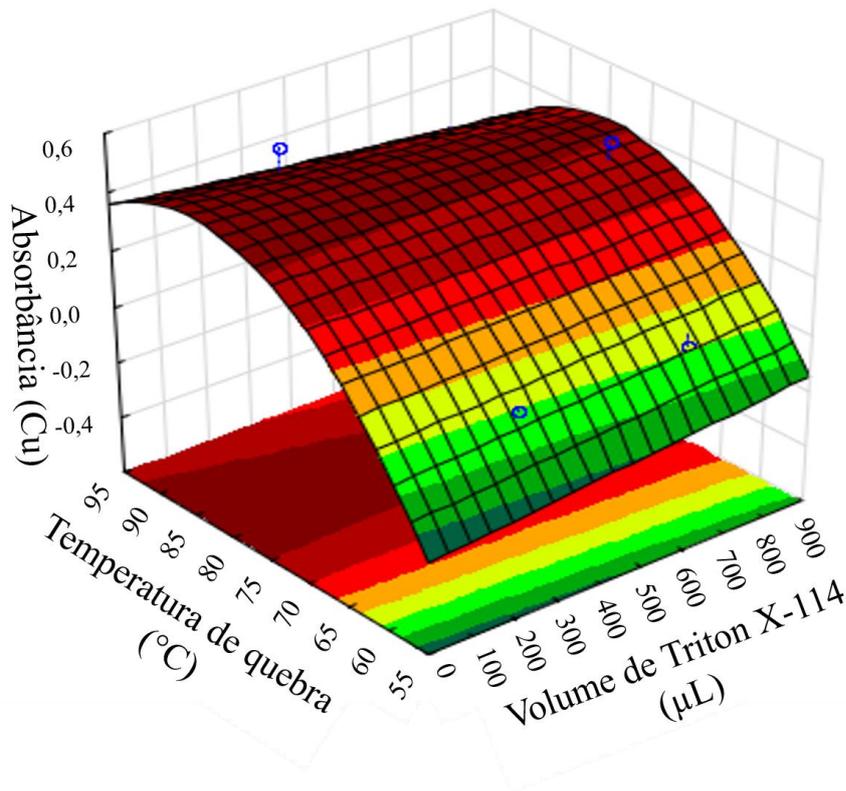
**Figura 4.6** Gráfico de Pareto gerado a partir dos dados obtidos na aplicação do planejamento fatorial  $2^{4-1}$  usando a extração induzida por quebra de emulsão na determinação de níquel em gasolina.



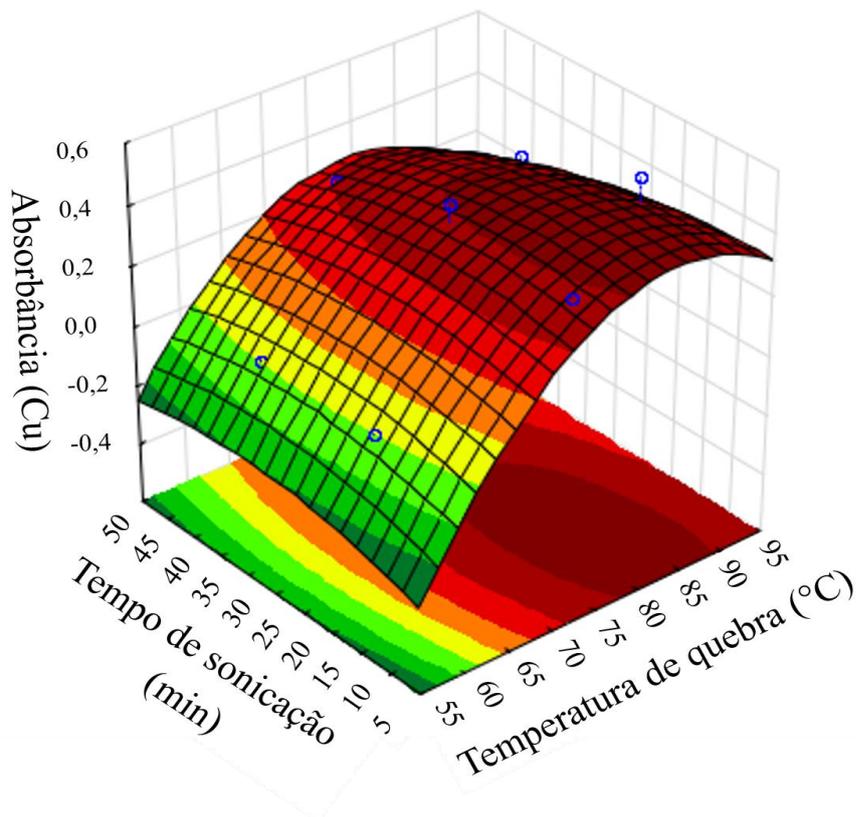
**Figura 4.7** Superfície de resposta gerada a partir da matriz Doehlert indicando as condições ótimas entre as variáveis Tempo de sonicação e Temperatura de quebra para a determinação de vanádio.



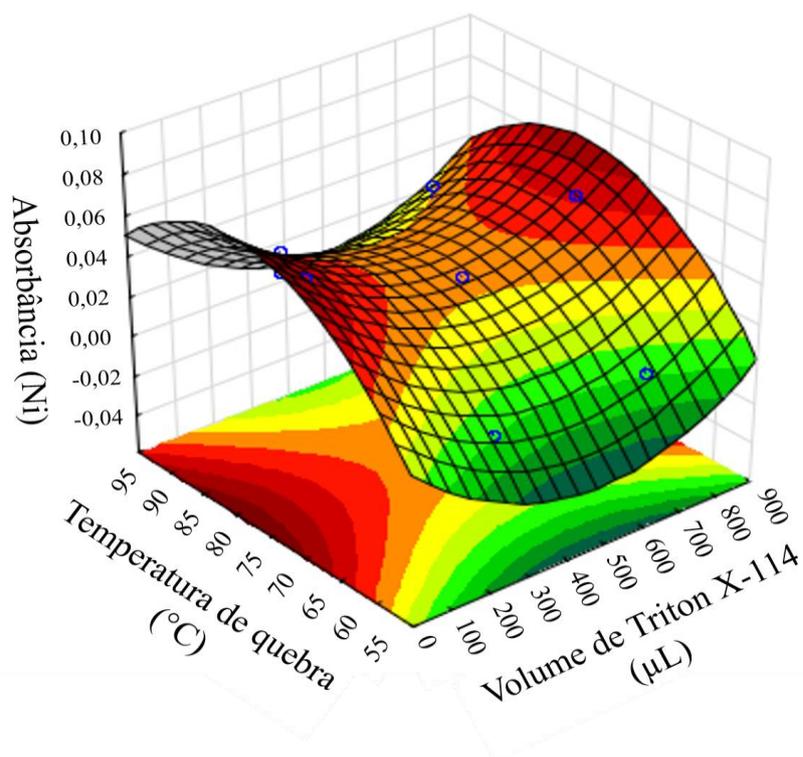
**Figura 4.8** Superfície de resposta gerada a partir da matriz Doehlert indicando as condições ótimas entre as variáveis Temperatura de quebra e Volume de Triton X-114 para a determinação de vanádio.



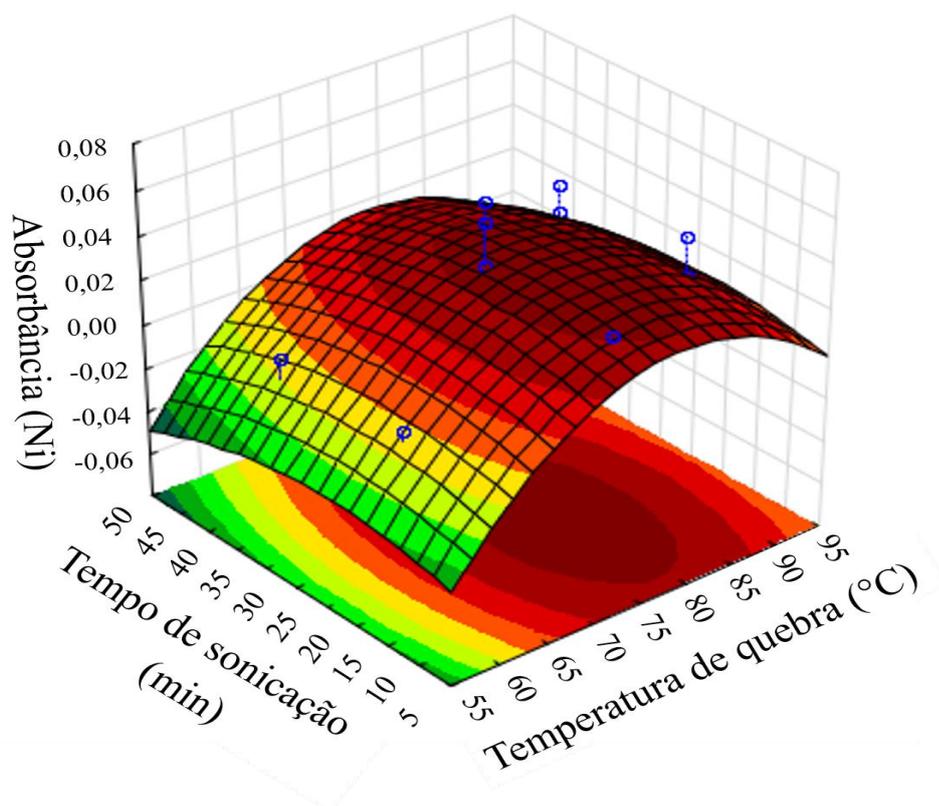
**Figura 4.9** Superfície de resposta gerada a partir da matriz Doehlert indicando as condições ótimas entre as variáveis Temperatura de quebra e Volume de Triton X-114 para a determinação de cobre.



**Figura 4.10** Superfície de resposta gerada a partir da matriz Doehlert indicando as condições ótimas entre as variáveis Tempo de sonicação e Temperatura de quebra para a determinação de cobre.

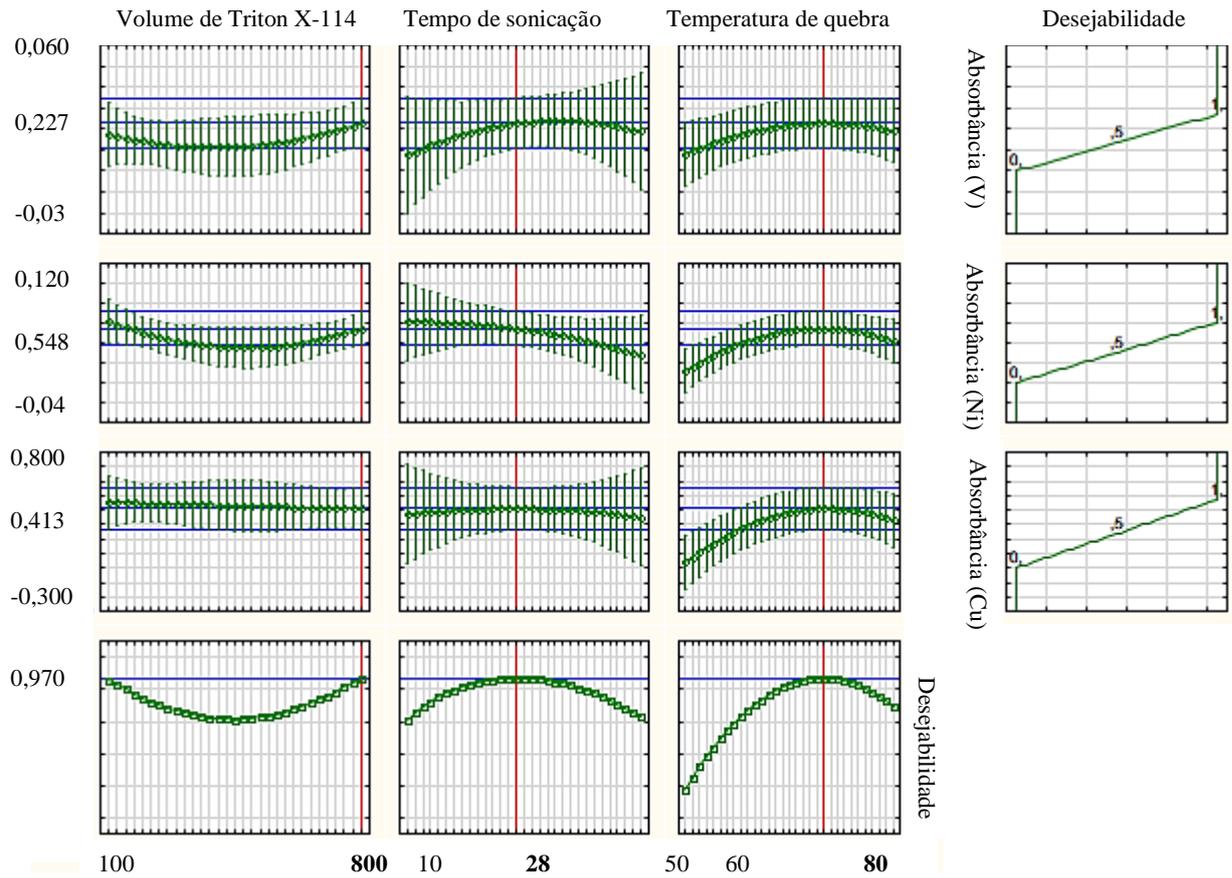


**Figura 4.11** Superfície de resposta gerada a partir da matriz Doehlert indicando as condições ótimas entre as variáveis Temperatura de quebra e Volume de Triton X-114 para a determinação de níquel.

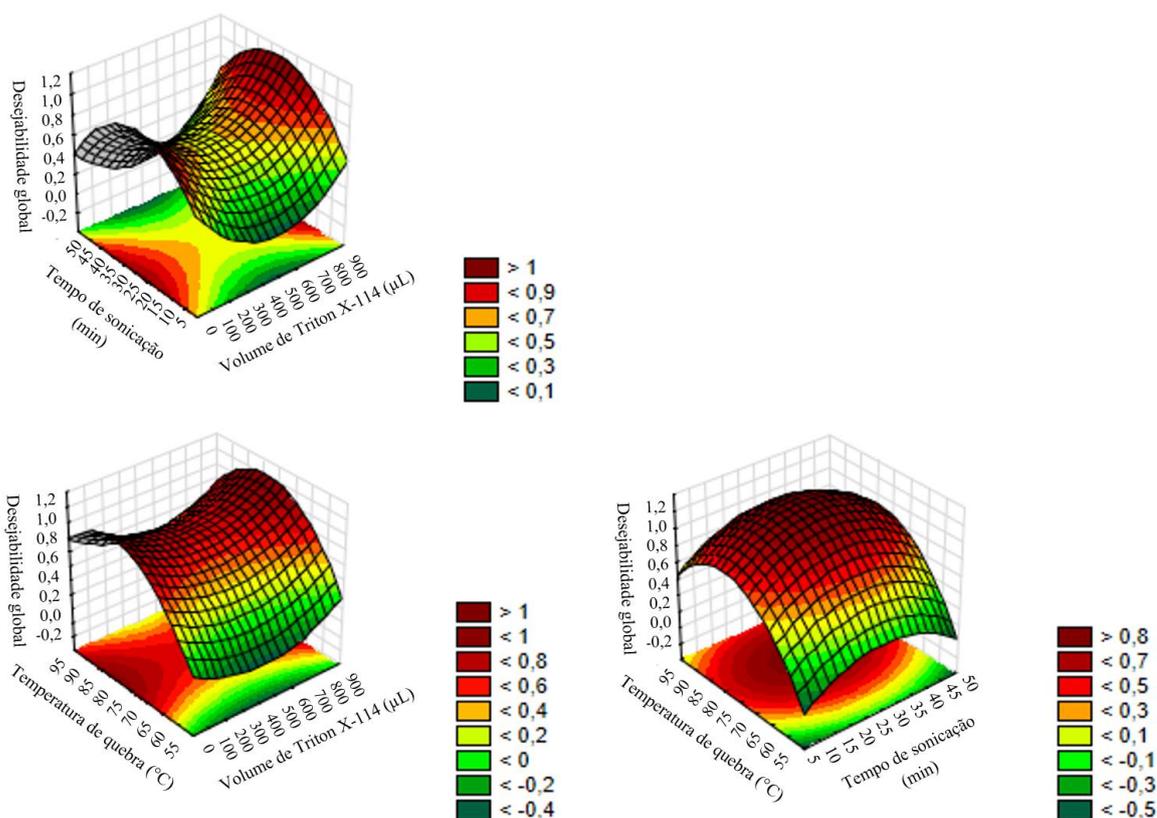


**Figura 4.12** Superfície de resposta gerada a partir da matriz Doehlert indicando as condições ótimas entre as variáveis Tempo de sonicação e Temperatura de quebra para a determinação de níquel.

### Perfis de desejabilidade individuais e global



**Figura 4.13** Perfis de desejabilidades individuais e global para as variáveis envolvidas no processo de extração simultânea de V, Cu e Ni por EIEB.



**Figura 4.14** Superfícies de respostas geradas a partir da matriz Doehlert após ajuste de um modelo quadrático em função da resposta de desejabilidade global.

#### 4.5.3 Características analíticas e aplicação do método

As características analíticas foram estabelecidas nas condições encontradas no processo de otimização multivariado e nas condições de aquecimento do forno, mostrados na Tabela 4.1. Curvas analíticas foram obtidas utilizando (i) soluções padrão no intervalo de 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  a 100  $\mu\text{g L}^{-1}$  em meio aquoso, (ii) emulsão (gasolina/surfactante/ $\text{HNO}_3$ /água), (iii) apenas surfactante e (iv) no intervalo de 5,0  $\mu\text{g L}^{-1}$  a 50  $\mu\text{g L}^{-1}$ , aplicando o procedimento de EIEB na matriz de gasolina dopada. No procedimento (ii) foi utilizado amostra real de gasolina e, por isso, a calibração se deu por adição de analito. Os sinais de absorvância foram corrigidos pelo valor da amostra sem adição de analito.

Na Tabela 4.4, são apresentadas as curvas analíticas que relacionam a concentração dos analitos e as respostas em termos de absorvância nas diferentes matrizes. Nas Figuras 4.15, 4.16 e 4.17, são mostrados os intervalos de confiança ( $\alpha=0,05$ ) das inclinações das curvas analíticas em diferentes matrizes. Observa-se que, embora ocorra interceção entre os valores dos coeficientes na calibração em meio aquoso e no extraído da emulsão para o cobre

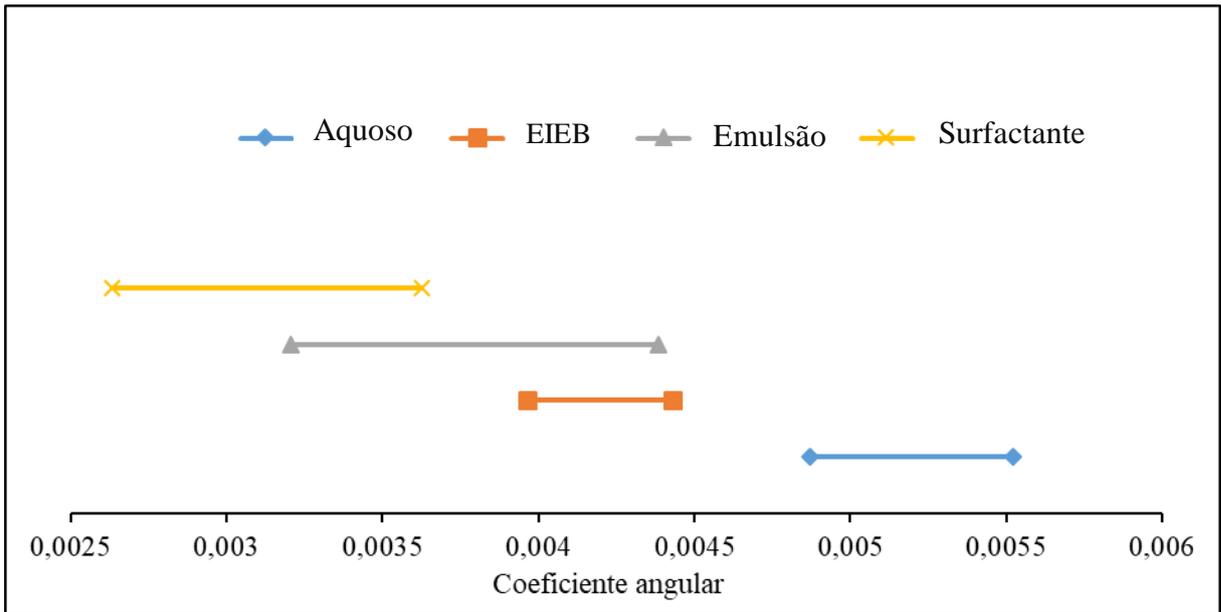
e níquel, o mesmo não ocorre para o vanádio. Por se tratar de um procedimento onde a extração dos analitos ocorre de forma simultânea, não é adequado utilizar uma curva de calibração externa aquosa para a determinação dos elementos, sob risco de comprometer a exatidão na determinação do vanádio.

A curva de calibração em meio emulsão apresentou compatibilidade para todos os analitos, contudo não há benefício algum proceder com uma calibração externa utilizando uma emulsão como matriz, visto que não há branco de gasolina disponível. Além do mais, a preparação da emulsão seria tão laboriosa quanto o procedimento de EIEB. Outros estudos também mostraram que efeitos de matriz podem ocorrer entre diferentes amostras de gasolina. Isto se deve muito provavelmente ao efeito provocado pelos diferentes componentes e aditivos químicos que são adicionados a gasolina (*i.e.*: corantes, surfactantes, solventes ou antidetonantes) durante sua formulação para conferir características específicas conforme as regulamentações da ANP. Gasolinas de marcas ou lotes diferentes podem ter composição química diferentes.

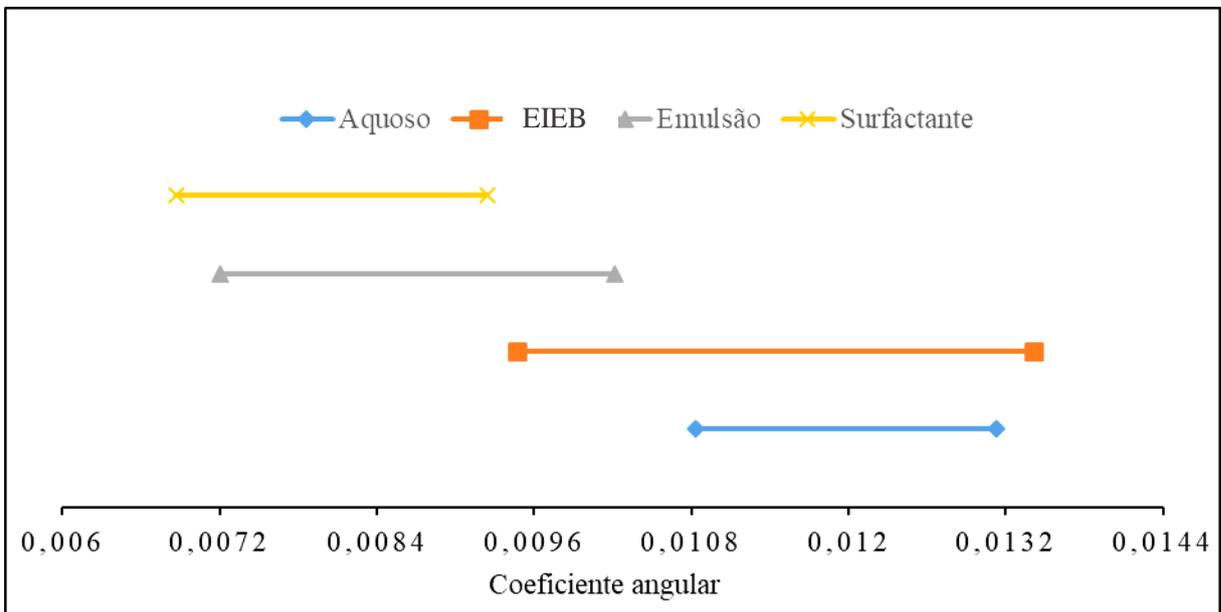
**Tabela 4.4** Equações de calibração para V, Cu e Ni produzidas em diferentes matrizes.

Matriz	Equação (V)	Equação (Cu)	Equação (Ni)
Meio aquoso	Abs=0,0052[V] + 0,0097 R <sup>2</sup> = 0,9980	Abs = 0,012[Cu] + 0,1101 R <sup>2</sup> = 0,9952	Abs = 0,0061[Ni] + 0,0794 R <sup>2</sup> = 0,9907
Emulsão	Abs= 0,0038[V] + 0,0229 R <sup>2</sup> = 0,9876	Abs = 0,0087[Cu] + 0,1942 R <sup>2</sup> = 0,9847	Abs = 0,006[Ni] + 0,0289 R <sup>2</sup> = 0,9664
Surfactante	Abs = 0,0031[V] + 0,0198 R <sup>2</sup> = 0,9871	Abs = 0,0081[Cu]+ 0,1628 R <sup>2</sup> = 0,9889	Abs = 0,0045[Ni] + 0,0702 R <sup>2</sup> = 0,9983
EIEB	Abs = 0,0042[V] - 0,0075 R <sup>2</sup> = 0,9983	Abs = 0,0114[Cu] + 0,0815 R <sup>2</sup> = 0,9904	Abs=0,006[Ni] + 0,0404 R <sup>2</sup> = 0,9872

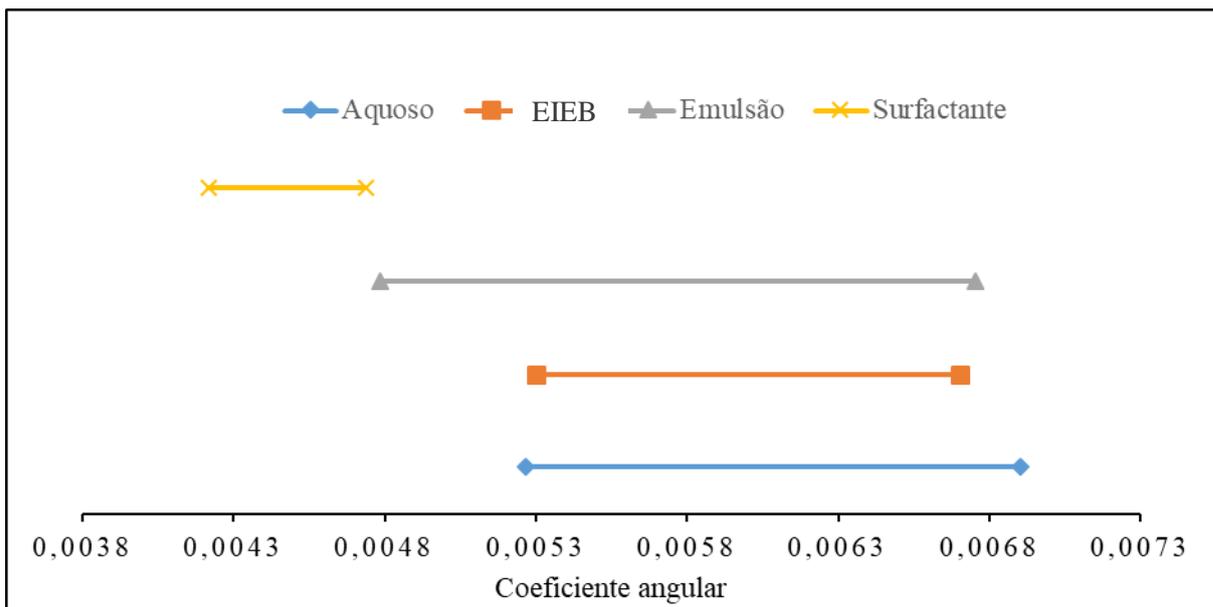
Abs = absorvância; [ ] = concentração em  $\mu\text{g.L}^{-1}$



**Figura 4.15** Comparação entre os limites inferiores e superiores dos coeficientes angulares das curvas analíticas para a determinação do V em diferentes matrizes (NC=95%).



**Figura 4.16** Comparação entre os limites inferiores e superiores dos coeficientes angulares das curvas analíticas para a determinação do Cu em diferentes matrizes (NC=95%).



**Figura 4.17** Comparação entre os limites inferiores e superiores dos coeficientes angulares das curvas analíticas para a determinação do Ni em diferentes matrizes (NC=95%)..

Os LOD e LOQ foram estabelecidos utilizando  $LOD = 3 \cdot s / a$  e  $LOQ = 10 \cdot s / a$ , respectivamente, onde  $a$  é a inclinação da curva analítica após a EIEB e  $s$  é o desvio padrão de dez medidas consecutivas do sinal do branco. Para o procedimento proposto, uma mistura de hexano/octano (PA) foi utilizada para simular o branco da gasolina. Os valores de LOD foram 2,0, 0,6 e 0,7  $\mu\text{g L}^{-1}$  e os valores de LOQ foram 7,0, 2,0 e 2,3  $\mu\text{g L}^{-1}$  para vanádio, cobre e níquel, respectivamente.

A sensibilidade do método é medida pela taxa de aumento ou redução do sinal analítico em relação a variação da concentração dos analitos. Pode ser estimada pela inclinação da curva analítica. Para cada amostra, uma curva de calibração por adição analito foi gerada, produzindo diferentes níveis de sensibilidade. Desta forma o método apresentou faixas de sensibilidade 0,0075 e 0,0109  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o vanádio, 0,0394 e 0,162  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o cobre e 0,0182 e 0,0305  $\mu\text{g L}^{-1}$  para o níquel. Os valores evidenciam que a sensibilidade do método é afetada pelas características químicas de cada amostra.

A razão entre a inclinação da curva analítica obtida por EIEB e inclinação da curva sem pré-concentração pode estimar o fator de enriquecimento do método. No entanto, para todos os casos, não houve efeito de pré-concentração, visto que o volume final da fase aquosa era maior que o volume inicial da amostra. Conforme descrito na seção 4.3, um volume de 5,0 mL de amostra foi escolhido e após a adição de surfactante e ácido nítrico, o volume foi

ajustado para um volume final de 10,0 mL. Considerando o teor de 27% de etanol nas amostras de gasolina e a sua migração para a fase aquosa, logo verificou-se um incremento de volume da fase aquosa que produz uma pequena diluição na fase contendo os analitos de interesse. O efeito de diluição provocado pelo incremento do etanol na fase aquosa não afetou a aplicabilidade do método para a determinação dos elementos de interesse porque a técnica de HR-CS GF AAS apresenta sensibilidade suficiente para detecção dos elementos determinados. A precisão do método também foi averiguada e o resultado mostraram RSD% ( $n=8$ ,  $10 \mu\text{g L}^{-1}$ ) = 3,4; 2,8 e 2,0 e RSD% ( $n=8$ ,  $50 \mu\text{g L}^{-1}$ ) = 1,5; 1,2 e 1,4 para vanádio, cobre e níquel, respectivamente.

A exatidão do método foi avaliada por teste de adição e recuperação em diversas amostras de gasolina. Devido ao efeito de matriz produzido pelos diferentes tipos de gasolina, não foi possível realizar uma calibração externa. As concentrações de vanádio, níquel e cobre foram determinadas pelo método de adição de analito. As amostras dopadas com 10 e 15  $\mu\text{g L}^{-1}$  de analito aquoso tiveram suas concentrações medidas utilizando as equações corrigidas pelo branco das curvas obtidas na adição de analito. O método permitiu a determinação dos teores de vanádio, cobre e níquel nas amostras de gasolina onde a maioria manteve faixas aceitáveis de recuperações, para determinação em níveis traço. Na Tabela 4.5 são apresentados os valores das concentrações dos analitos para 6 amostras de gasolina tipo C coletadas em postos de gasolina de Salvador e também os valores de recuperações após as adições de padrão. Para o vanádio, recuperações na faixa de 82 a 118% foram obtidos, o cobre apresentou recuperações na faixa de 81,3 a 130 % e o níquel 70,1 a 108%.

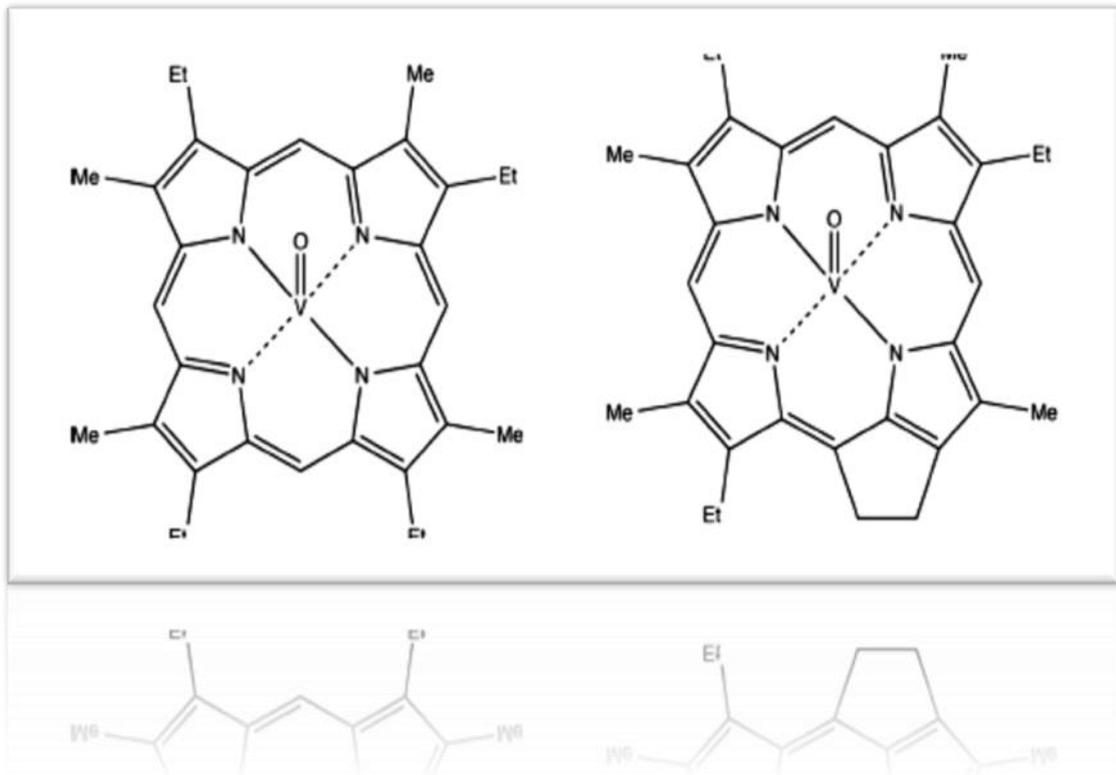
**Tabela 4.5** Teste de adição e recuperação para a determinação de V, Cu e Ni em amostras de gasolina após EIEB.

Amostra	Concentração adicionada, $\mu\text{g L}^{-1}$	V		Cu		Ni	
		Concentração encontrada, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %	Concentração Encontrada, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %	Concentração encontrada, $\mu\text{g L}^{-1}$	Recuperação, %
S1	0	$10,4 \pm 0,8$	-	$8,9 \pm 0,3$	-	$3,2 \pm 0,4$	-
	10	$18,7 \pm 0,4$	<b>82,4</b>	$19,24 \pm 0,04$	<b>103,3</b>	$11,0 \pm 0,1$	<b>77,3</b>
	15	$28,1 \pm 0,6$	<b>118,0</b>	$24,05 \pm 0,02$	<b>100,9</b>	$16,3 \pm 0,1$	<b>87,4</b>
S2	0	< LOQ	-	$20,7 \pm 0,1$	-	< LOQ	-
	10	$15,1 \pm 0,7$	<b>89,9</b>	$31,48 \pm 0,02$	<b>108,0</b>	$12,6 \pm 0,1$	<b>105,4</b>
	15	$23,8 \pm 1,2$	<b>118,0</b>	$36,17 \pm 0,03$	<b>103,3</b>	$12,6 \pm 0,2$	<b>70,3</b>
S3	0	$22,4 \pm 2,9$	-	$31,9 \pm 0,6$	-	< LOQ	-
	10	$34,2 \pm 1,1$	<b>118,2</b>	$44,9 \pm 0,3$	<b>130</b>	$11,4 \pm 0,6$	<b>101,9</b>
	15	$38,5 \pm 0,7$	<b>107,3</b>	$46,7 \pm 0,2$	<b>98,6</b>	$17,5 \pm 0,3$	<b>108,1</b>
S4	0	$11,7 \pm 1,2$	-	$14,7 \pm 0,4$	-	$4,6 \pm 0,2$	-
	10	$21,6 \pm 0,8$	<b>98,6</b>	$27,0 \pm 0,1$	<b>123,4</b>	$11,7 \pm 0,5$	<b>70,9</b>
	15	$28,7 \pm 0,9$	<b>112,9</b>	$29,10 \pm 0,07$	<b>95,2</b>	$16,7 \pm 0,3$	<b>80,8</b>
S5	0	$8,5 \pm 0,7$	-	$19,3 \pm 1,5$	-	$9,1 \pm 0,6$	-
	10	$19,1 \pm 1,2$	<b>105,6</b>	$27,4 \pm 0,8$	<b>81,3</b>	$19,2 \pm 0,2$	<b>101,1</b>
	20	$29,9 \pm 1,9$	<b>107,0</b>	$39,5 \pm 1,1$	<b>101,1</b>	$30,8 \pm 0,3$	<b>108,1</b>
S6	0	$15,8 \pm 1,1$	-	$26,5 \pm 1,2$	-	$9,8 \pm 0,3$	-
	10	$26,0 \pm 0,8$	<b>101,9</b>	$35,8 \pm 0,9$	<b>93,5</b>	$19,6 \pm 0,1$	<b>98,6</b>
	20	$37,6 \pm 1,4$	<b>109,3</b>	$46,8 \pm 0,7$	<b>101,7</b>	$29,2 \pm 0,4$	<b>97,0</b>

#### 4.6 CONCLUSÃO

A abordagem multivariada permitiu a otimização das variáveis que mais afetam a extração induzida por quebra de emulsão, permitindo aplicá-la em amostras de gasolina brasileira. Para tanto, o uso do HR-CS GF AAS possibilitou a determinação dos elementos com sensibilidade requeridas para os níveis de metais presente nas amostras, compensando o efeito de diluição provocado pela migração do etanol presente na gasolina para a fase de aquosa. O método analítico desenvolvido usando a extração induzida por quebra de emulsão foi aplicado com sucesso na extração simultânea e determinação de vanádio, cobre e níquel de gasolina brasileira. O método apresentou baixos limites de detecção e quantificação, facilidade operacional e baixo consumo de reagentes.

## CAPÍTULO 5



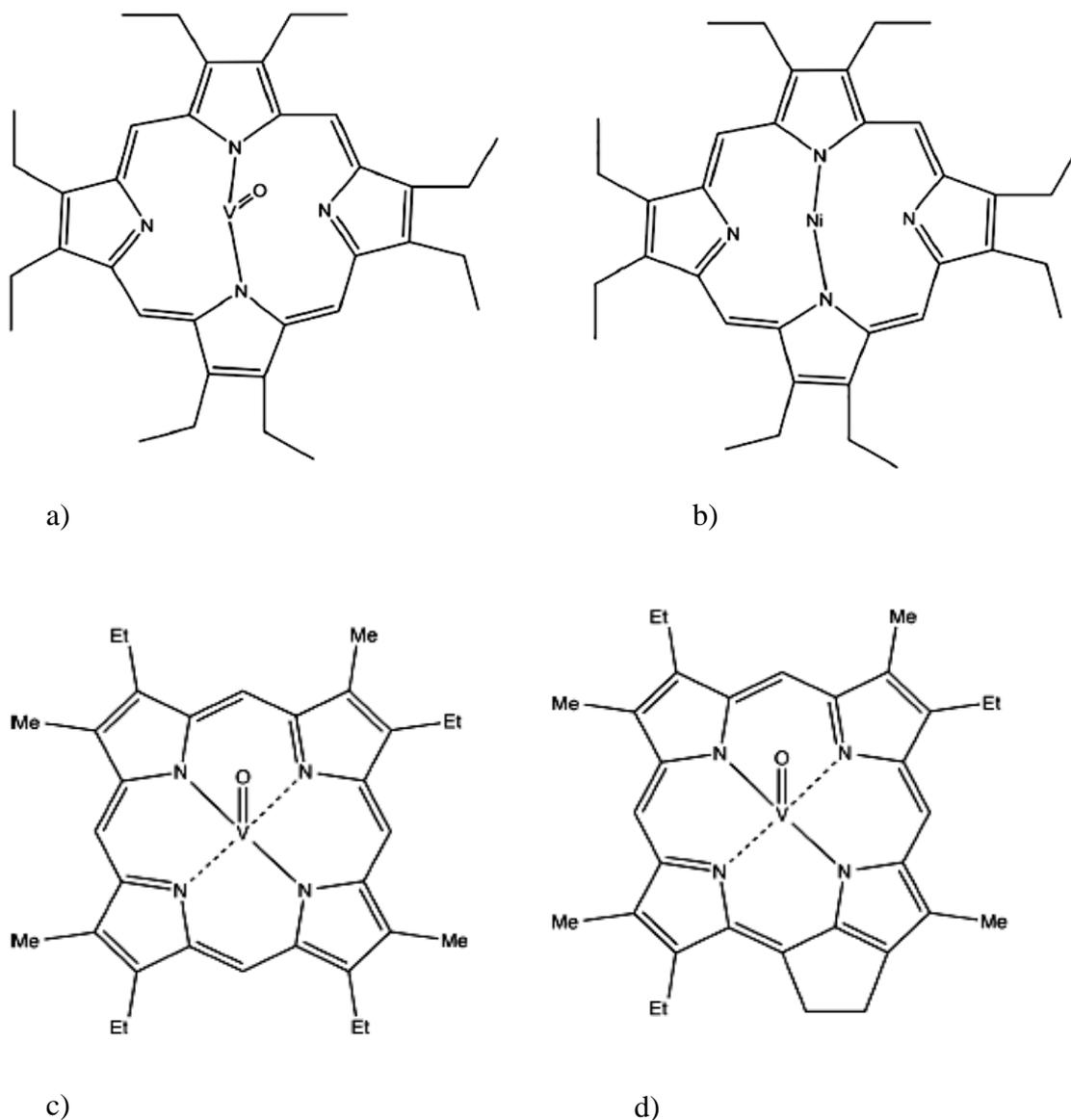
### 5. DETERMINAÇÃO DO CONTEÚDO TOTAL E DE FRAÇÕES VOLÁTEIS E NÃO VOLÁTEIS DE NÍQUEL E VANÁDIO EM GASOLINA BRASILEIRA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE APÓS EXTRAÇÃO INDUZIDA POR QUEBRA DE EMULSÃO

## 5.1 INTRODUÇÃO

A gasolina comercial brasileira difere da gasolina em outros países porque o etanol anidro é adicionado a ela, gerando um combustível com 27% (v/v) de etanol, conforme a legislação vigente em 2018 [146].

Entre os parâmetros utilizados para avaliar a qualidade dos combustíveis automotivos está a determinação de espécies inorgânicas. Combustíveis derivados do petróleo, como a gasolina, podem conter vestígios de metais naturalmente originários do petróleo bruto ou posteriormente incorporados por contaminação. Alguns metais podem ser adicionados deliberadamente para melhorar o desempenho do combustível [66]. Entretanto, no geral, a presença de espécies metálicas em combustíveis automotivos é indesejada, pois pode induzir a formação de goma, gerando baixo desempenho do motor. Além disso, existe a possibilidade de liberação de metais tóxicos na atmosfera com gases de combustão [150]. Alguns desses metais, como V e Ni, podem ser encontrados na gasolina em diferentes formas, como ácidos orgânicos, sais inorgânicos ou compostos organometálicos [153]. Os elementos V e Ni presentes na gasolina têm sua origem, principalmente, das frações mais pesadas do petróleo ou derivado que foi utilizado na fabricação da gasolina. A maioria dos óleos crus contém grandes quantidades de níquel e vanádio (de dezenas a milhares de partes por milhão), na forma de íon vanádio complexadas em um composto tetrapirrólico conhecido como uma petroporfirina (porfirina à base de petróleo) [154]. Na Figura 5.1 são mostradas espécies típicas de vanadil/níquel porfirinas em óleo cru e derivados.

Vários metais, especialmente porfirinas de níquel e vanádio, não são completamente removidos para produzir os derivados de petróleo [5]. Investigações confirmaram que vanadil octaetilporfirina (VO-OEP) e níquel octaetilporfirina (Ni-OEP) poderiam ser adsorvidos no asfalteno, o que significa que o aumento das interações entre porfirinas metálicas e asfaltenos pode aumentar a eficiência de remoção dos metais pela desasfaltagem com solvente [155]. Entretanto, a verificação dessas interações parece ser particularmente problemática, já que o asfalteno possui estruturas muito complexas, como núcleos poliaromáticos, cadeias laterais alifáticas, heteroátomos, anéis naftênicos, etc [156]. Desta forma, pode-se esperar que quantidades de porfirinas metálicas ainda sejam encontradas em frações mais leves do petróleo, mesmo depois de processos de destilação ou refino do óleo cru.



**Figura 5.1** Estrutura de espécies típicas de vanadil/níquel porfirinas encontradas em petróleo e seus derivados; a) Vanadil octaetilporfirina (VO OEP); b) Níquel octaetilporfirina (Ni OEP); c) Etioporfirina; d) Deoxofloeritroetilporfirina (DPEP).

Determinações de V e Ni já foram realizadas em amostras derivadas de petróleo, como petróleo bruto, condensado de petróleo, diesel e gasolina [54], empregando técnicas espectrométricas como ICP-MS [66, 152], ICP OES [76, 157], HR-CS GF AAS [158], GF AAS, EDXRF [64, 159] e MIP OES [59].

A análise da especiação das frações voláteis e não voláteis de metais no petróleo e seus derivados é importante porque permite uma melhor compreensão das relações entre a presença dessas espécies e sua origem geológica e possíveis efeitos deletérios

na matriz. Dessa forma, diferentes estratégias analíticas foram propostas para a especiação das formas voláteis e não voláteis dos compostos de vanádio e níquel no petróleo e seus derivados [160, 57, 15, 65, 161, 162]. Em geral, a análise de especiação para a determinação das frações voláteis de metais nestas amostras por GF AAS usando fontes de linha convencionais pode ser ineficiente, já que o fundo de absorção causado pela matriz dificulta a realização de medições em temperaturas de pirólise abaixo de 600 ° C [15]. Para atender a essas demandas, duas temperaturas de pirólise foram utilizadas: uma alta temperatura para a determinação da fração não volátil; e uma temperatura de pirólise baixa, na qual modificadores químicos são usados para estabilizar o sinal e determinar a fração volátil juntamente com a fração termoestável. Neste caso, o uso de HR-CS GF AAS foi recomendado devido à sua capacidade de correção de background [15].

O objetivo do presente trabalho é apresentar, pela primeira vez, um método capaz de quantificar o teor total e as espécies não voláteis e voláteis (por diferença) de vanádio e níquel usando GF AAS com uma fonte de linha convencional (lâmpada de cátodo oca) em amostras de gasolina após o procedimento de extração induzida por quebra de emulsão (EIEB). O método baseou-se na emulsificação assistida por ultrassom da amostra em meio ácido com o surfactante Triton X-114 para a quebra subsequente da emulsão com o aumento da temperatura. Assim, as frações voláteis e não voláteis dos metais estudados foram transferidas para a fase hidroalcoólica formada (que é menos complexa do que a matriz original), permitindo, assim, o uso de temperaturas de pirólise baixas, reduzindo as absorções de fundo em suas determinações e facilitando sua determinação por GF AAS.

## 5.2 OBJETIVO GERAL

Desenvolver um método analítico envolvendo a extração induzida por quebra de emulsão para determinar frações voláteis e não voláteis de V e Ni em gasolina utilizando GF AAS convencional.

### 5.2.1 Objetivo específicos

- Estudar as principais variáveis que afetam o desempenho da extração induzida por quebra de emulsão na determinação de V e Ni;

- Estudar o comportamento térmico dos analitos no GF AAS convencional para a determinação eficiente de frações voláteis de V e Ni em amostras de gasolina;
- Aplicar o método desenvolvido em amostras reais de gasolina coletadas em postos revendedores de combustíveis.

## 5.3 EXPERIMENTAL

### 5.3.1 Equipamento

As medidas espectrométricas foram realizadas utilizando um espectrômetro de absorção atômica AAnalyst 400, equipado com lâmpada de arco de deutério como corretor de fundo, forno de grafite HGA 900 como atomizador e amostrador automático AS 800 (Perkin Elmer, Norwalk, CT, EUA). Foram utilizados tubos de grafite com plataforma integrada e coberta com grafite pirolítico. Todas as medidas foram realizadas no comprimento de onda de maior sensibilidade de cada elemento: 318,40 nm (V) e 232,00 nm (Ni). Gás argônio de alta pureza (99,99%, Itaox, Brasil) foi utilizado para a purga e proteção dos tubos. O programa de aquecimento do forno de grafite utilizados para a determinação de vanádio e níquel é apresentado na Tabela 5.1. Um banho ultrassônico Cristofoli de 42 KHz e 170 W (Campo Mourão, Brasil) foi utilizado para promover a formação de emulsão e solubilização do surfactante em solução de HNO<sub>3</sub>. Foi também utilizado um banho de aquecimento com a sua temperatura controlada por um termostato capilar ( $\pm 2$  °C) com um intervalo de controle de 50 a 120 °C.

**Tabela 5.1** Programa de aquecimento do forno de grafite usado para a determinação de vanádio e níquel em gasolina por GF AAS após extração induzida por quebra de emulsão.

Etapa	Temperatura, °C	Rampa, °C s <sup>-1</sup>	Patamar, s	Fluxo de argônio, mL min <sup>-1</sup>
Secagem 1	90	5	20	250
Secagem 2	140	15	15	250
Pirólise	Variável* (V)	10	20	250
	Variável* (Ni)	10	20	250
Atomização	2700 (V)	FP	5	0
	2600 (Ni)	FP	5	0
Limpeza	2750 (V)	1	5	250
	2650 (Ni)	1	5	250

\*Sob condições otimizadas de 300 e 200 °C para as determinações totais de V e Ni, respectivamente, e 1700 e 1600 °C para as determinações das frações não voláteis de V e Ni, respectivamente. FP: full power

### 5.3.2 Reagentes, soluções e amostras

Todos os reagentes utilizados foram de pureza de grau analítico. Água ultrapura foi obtida utilizando um sistema de purificação (modelo Purelab Classic, High Wycombe, UK). Todo o material de vidro foi imerso em solução de HNO<sub>3</sub> 10% (v / v) para descontaminação durante 24 h e depois lavado com água deionizada e seco num ambiente isento de poeira. As soluções de vanádio e níquel foram preparadas a partir de diluições de 1000 mg L<sup>-1</sup> de solução aquosa padrão (Merck, Kenilworth, NJ, EUA) em HNO<sub>3</sub> 1% (v/v) ou óleo de hidrocarboneto padrão WM-21-5X orgânico (50 µg g<sup>-1</sup>) (AccuStandard, New Haven, EUA). Soluções de surfactante Triton X-114 (Vetec, Rio de Janeiro, RJ, Brasil) de 2 a 18% (v/v) foram preparadas a partir da diluição do surfactante em 10% (v/v) de solução de HNO<sub>3</sub> com o auxílio de um banho ultrassônico. Também foi utilizado uma solução modificadora de matriz (PdNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em 1% (Quimlab Ltd SpecSol, Jacareí, SP, BR). Amostras de gasolina foram coletadas diferentes postos de gasolina na cidade de Salvador, BA, Brasil.

### 5.3.3 Curvas de pirólise e atomização

Os comportamentos térmicos do vanádio e níquel foram investigados obtendo-se suas respectivas curvas de pirólise e atomização sob diferentes condições: (i) gasolina com a adição de um padrão orgânico para uma concentração final dos analitos de 20 µg L<sup>-1</sup>; e (ii) gasolina com a adição de um padrão inorgânico para uma concentração final dos analitos de 20 µg L<sup>-1</sup>. Para obter as curvas de pirólise de vanádio e níquel, as temperaturas de atomização foram fixadas em 2700 e 2600 °C, respectivamente. Para a amostra com adição do padrão orgânico, as temperaturas de pirólise foram estudadas na faixa de 200 a 2400 °C para vanádio e de 150 a 1800 °C para níquel, utilizando o modificador Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Para a amostra com o padrão inorgânico, as temperaturas de pirólise foram estudadas sem o modificador nas faixas de 800 a 2000 °C para vanádio e de 700 a 1900 °C para níquel. Depois de selecionar a temperatura de pirólise para cada elemento, estes foram fixados, e as temperaturas de atomização foram variadas de 2300 a 2750 °C e 1900 a 2800 °C para vanádio e níquel, respectivamente. Todas as medidas foram baseadas na absorbância integrada normalizada após a aplicação da extração induzida por quebra de emulsão em gasolina sob condições otimizadas.

### 5.3.4 Otimização multivariada

Para a otimização do EIEB, um planejamento fatorial fracionário de dois níveis  $2^{4-1}$  e matriz de Doehlert foram aplicados. Para garantir a otimização da extração simultânea de V e Ni, foi utilizada a função de desejabilidade. Todos os experimentos foram realizados em ordem aleatória, utilizando amostras de gasolina com a adição de solução padrão para uma concentração final de  $20,0 \mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito; estas amostras foram então submetidas ao procedimento EIEB.

O planejamento fatorial fracionário  $2^{4-1}$  foi realizado para investigar quais variáveis influenciam significativamente o procedimento de EIEB. Na Tabela 5.2a são mostrados os níveis inferior e superior estabelecidos para cada variável estudada. Na Tabela 5.2b, a matriz experimental com seus valores codificados e as respostas obtidas após sua aplicação são apresentadas.

Uma matriz de Doehlert (Tabela 5.3) foi aplicada para determinar as condições ótimas das variáveis selecionadas a partir do planejamento fatorial. A matriz de Doehlert possibilita estudar as variáveis mais significativas em diferentes níveis. Para este estudo a concentração de surfactante Triton X-114 e o tempo de sonicação foram estudados em cinco níveis, variando de 0,2 a 1,6% (v/v) e 10 a 50 min, respectivamente. A temperatura de quebra foi investigada em três níveis entre 60 e 90 °C. Os pontos centrais (PC) dos dois delineamentos foram realizados em triplicata para estimar o erro experimental, e adotou-se um nível de confiança de 95% para a avaliação dos dados.

**Tabela 5.2.** Planejamento fatorial fracionário de dois níveis  $2^{4-1}$ : a) Níveis inferior e superior estabelecidos para a delimitação do domínio experimental, e b) matriz experimental com valores codificados e resultados obtidos para cada experimento no estudo da influência das variáveis na extração induzida por quebra de emulsão.

(a)

Variável	Nível inferior	Nível superior
CA: Concentração HNO <sub>3</sub> , % (v/v)	0,20	1,50
CS: Concentração de Triton X-114, % (v/v)	0,20	0,90
TS: Tempo de Sonicação, min	10	60
TQ: Temperatura de Quebra, °C	50	90

(b)

Experimento	CA	CS	TS	TQ	Absorbância	
					V	Ni
1	-1	-1	-1	-1	0,213	0,243
2	1	-1	-1	1	0,157	0,165
3	-1	1	-1	1	0,140	0,154
4	1	1	-1	-1	0	0
5	-1	-1	1	1	0,127	0,166
6	1	-1	1	-1	0,136	0,146
7	-1	1	1	-1	0	0
8	1	1	1	1	0,122	0,171
9	0	0	0	0	0,120	0,169
10	0	0	0	0	0,123	0,194
11	0	0	0	0	0,116	0,170

**Tabela 5.3.** Matriz Doehlert aplicada para a otimização da extração e respostas obtidas.

Experimento	CS, % (v/v)	TS, min	TQ, °C	Absorbâncias	
				V	Ni
1	1,6	30	75	0,195	0,256
2	1,3	20	60	0,203	0,182
3	1,3	20	90	0,231	0,272
4	1,3	40	60	0,222	0,234
5	1,3	40	90	0,241	0,292
6	0,9	10	75	0,225	0,236
7.1	0,9	30	75	0,234	0,226
7.2	0,9	30	75	0,231	0,228
7.3	0,9	30	75	0,239	0,231
8	0,9	50	75	0,231	0,254
9	0,5	20	60	0,228	0,206
10	0,5	20	90	0,264	0,227
11	0,5	40	60	0,231	0,241
12	0,5	40	90	0,255	0,186
13	0,2	30	75	0,235	0,228

CS: concentração de surfactante, TS: tempo de sonicação, TQ: temperatura de quebra da emulsão. Condições: volume da amostra: 5,0 mL; volume de solução de surfactante: 500 µL; Concentração da solução de HNO<sub>3</sub>: 10% (v / v); tempo de aquecimento: 10 min.

### 5.3.5 Extração induzida por procedimento de quebra de emulsão sob condições otimizadas

Uma alíquota de 5,0 mL da amostra de gasolina foi transferida para um tubo de ensaio de vidro de 15 mL; depois, foram adicionados 500 µL de solução surfactante a 6% (v/v). O tubo de ensaio foi tampado e agitado manualmente durante 1 min. Após agitação, foi utilizado um banho ultrassônico para sonicação da amostra por 10 min. Em seguida, a amostra foi submetida a aquecimento a 90 °C por 10 min para quebra de emulsão e separação das fases. Aproximadamente 1,7 mL da fase hidroalcoólica foi obtida e uma alíquota de 20 µL dessa fase foi separada para a determinação espectrométrica. Utilizou-se uma mistura de hexano/octano como um branco analítico. As soluções dos padrões orgânicos e inorgânicos

foram submetidas ao EIEB antes da determinação por GF AAS para a construção de curvas analíticas.

## 5.4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.4.1 Curvas de pirólise e atomização

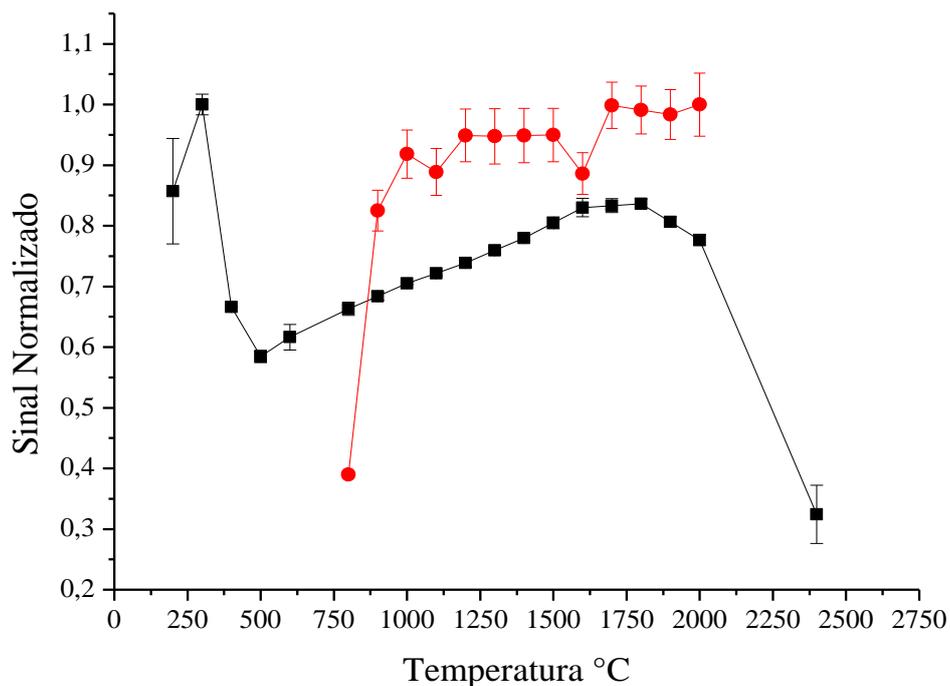
O estudo do comportamento térmico dos analitos é uma das etapas mais importantes do desenvolvimento do método proposto, pois se pretende encontrar a melhor condição para a determinação do teor total de vanádio e níquel e de suas frações voláteis e não-voláteis. A melhor condição ocorre na temperatura de pirólise e atomização em que a menor quantidade de analito é convertido na maior intensidade de sinal de absorvância possível, durante a análise no GF AAS. Acredita-se que as frações voláteis de vanádio e níquel no petróleo e seus derivados são compostas, principalmente, por complexos de vanadil porfirinas e níquel porfirinas [162, 163]. Nas determinações convencionais, onde as temperaturas de pirólise excedem 400 °C, ocorre a perda da fração volátil. Neste estudo, com o procedimento prévio de extração e pré-concentração usando o EIEB, foi possível minimizar os efeitos de matriz causados pela amostra de gasolina para permitir que a pirólise fosse realizada em temperaturas de até 200 °C, com poucas interferências de fundo na análise por GF AAS.

Na Figuras 5.2 e 5.3, são mostradas as curvas de pirólise para o vanádio e o níquel, respectivamente. Observa-se que quando o modificador Pd (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> é utilizado para a amostra de gasolina dopada com 20 µg L<sup>-1</sup> dos analitos preparados com o padrão orgânico e submetidos a EIEB, os picos máximos de absorvância para o V e Ni foram obtidos a 300 e 200 °C, respectivamente. A presença do modificador promove a estabilização das espécies de V e Ni que se acredita existirem na forma de porfirinas não polares [160], de tal forma que seu tempo de residência no forno é alto o suficiente para minimizar a perda de voláteis até a etapa de atomização.

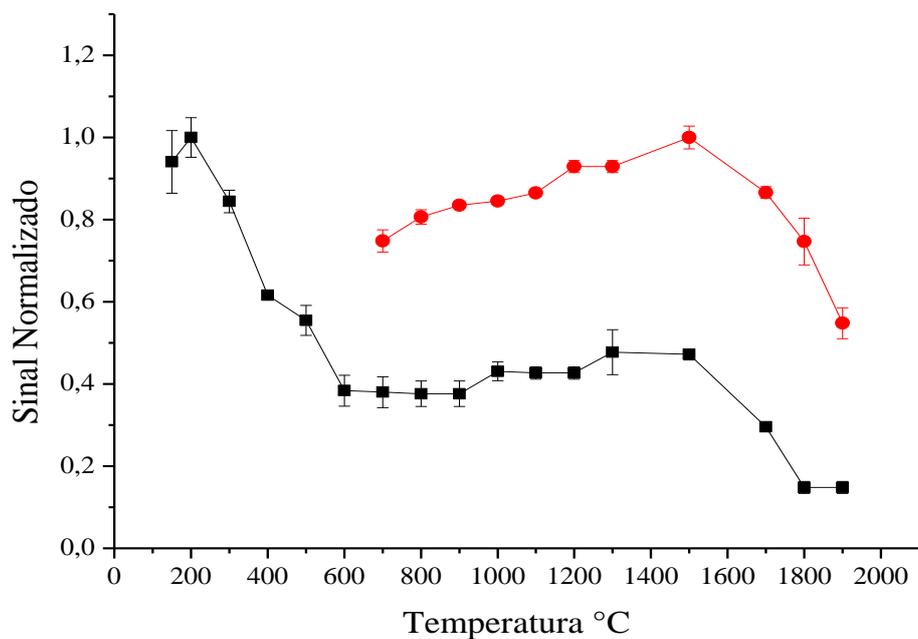
Na amostra dopada com o padrão inorgânico (20 µg L<sup>-1</sup> de cada analito sem o modificador) submetida a EIEB, os valores de temperatura de pirólise com as melhores respostas de sinal ocorreram a 1700 e 1500 °C para V e Ni, respectivamente. Ao contrário da situação anterior, as espécies não-porfirinas de alta polaridade são retidas no tubo a altas temperaturas até atingir a atomização [15, 160]. As curvas de atomização, utilizando gasolina

dopada com os padrões orgânicos e inorgânicos, também foram comparadas. Nas Figuras 5.4 e 5.5 são mostradas as curvas de atomização de V e Ni, respectivamente. A temperatura baixa e o uso do modificador na fase de pirólise contribuíram para a retenção da fração volátil, mas não alteraram a temperatura ótima de atomização do vanádio. Após a adição do padrão orgânico e a adição do modificador, as temperaturas de atomização para Ni e V ocorreram a 2400 e 2700 ° C, respectivamente. Após a adição do padrão inorgânico, as temperaturas de atomização de Ni e V ocorreram a 2600 e 2700 °C, respectivamente. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que a temperatura de atomização é alta o suficiente para liberar o analito da interação formada com o modificador. Além disso, esta etapa é alcançada muito rapidamente na programação de temperatura, e a ocorrência de parada de gás contribui para minimizar a perda de voláteis e confinar o vapor atômico formado dentro do tubo. Portanto, as maiores perdas de frações voláteis em GF AAS ocorrem na fase de pirólise [54] e a determinação do teor total de metais na fase hidroalcoólica, obtida após EIEB, deve ser realizada usando o modificador Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> em temperaturas de pirólise de 300 °C para V e 200 °C para Ni.

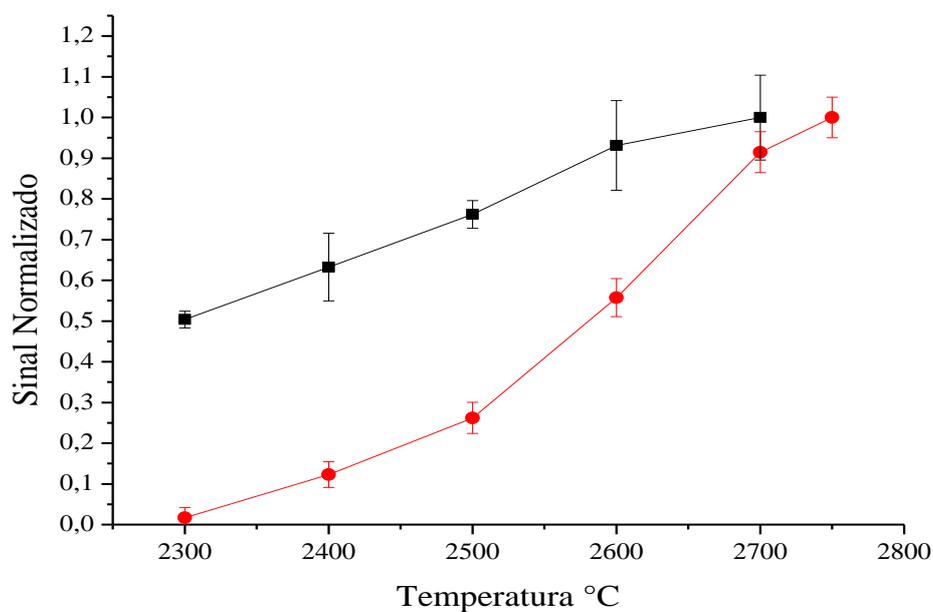
A fração não volátil, por outro lado, deve ser determinada sem o uso do modificador e nas temperaturas de pirólise de 1700 °C para o V e 1500 °C para o Ni. O vanádio deve ser sempre atomizado a uma temperatura de 2700 °C, independentemente da fração considerada. O níquel deve ser atomizado a temperaturas de 2400 e 2600 °C, quando se deseja determinar o conteúdo total e a fração não volátil, respectivamente. A fração volátil deve ser calculada pela diferença entre o conteúdo total e a fração não volátil [15, 160].



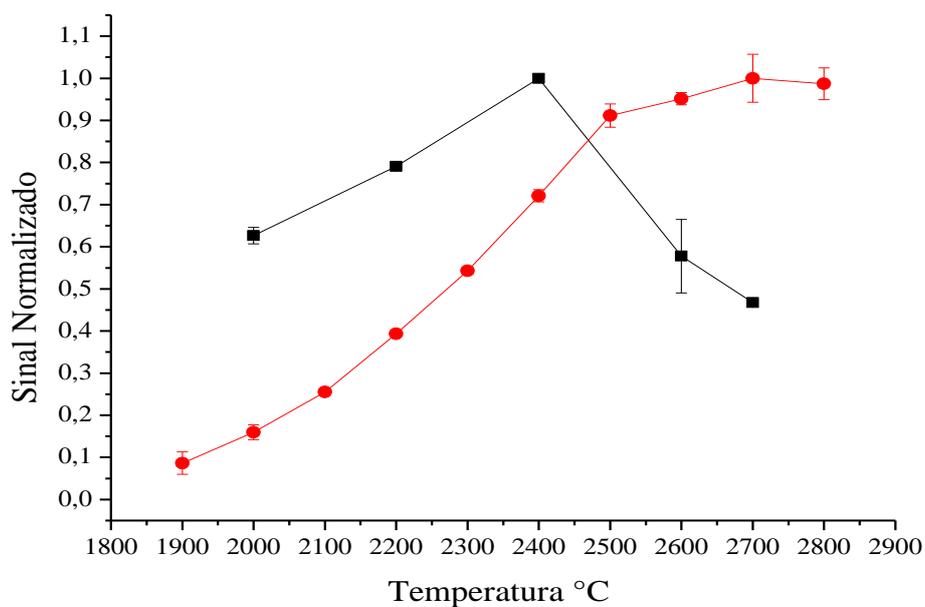
**Figura 5.2.** Curvas de pirólise para determinação de vanádio na amostra de gasolina após EIEB usando: (■) padrão orgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) com modificador  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e (●) padrão inorgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) sem modificador. Temperatura de atomização igual a  $2700 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.3.** Curvas de pirólise para determinação de níquel na amostra de gasolina após EIEB usando: (■) padrão orgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) com modificador  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e (●) padrão inorgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) sem modificador. Temperatura de atomização igual a  $2600 \text{ }^\circ\text{C}$ .



**Figura 5.4.** Curvas de atomização para a determinação do vanádio na amostra de gasolina após EIEB usando: (■) padrão orgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) com modificador  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e temperatura de pirólise a  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , e (●) padrão inorgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) sem modificador. Temperatura de pirólise a  $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ .

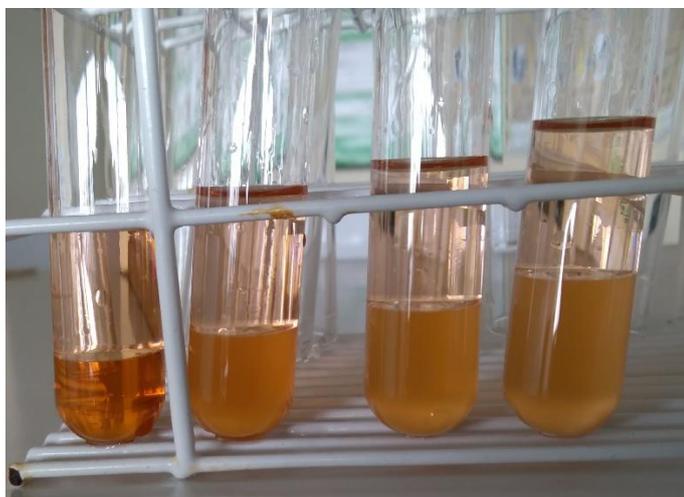


**Figura 5.5.** Curvas de atomização para a determinação do níquel na amostra de gasolina após EIEB usando: (■) padrão orgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) com modificador  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$  e temperatura de pirólise a  $200 \text{ }^\circ\text{C}$  e (●) padrão inorgânico ( $20 \mu\text{g L}^{-1}$ ) sem modificador. Temperatura de pirólise a  $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 5.4.2 Otimização da extração induzida por quebra de emulsão

A extração induzida por quebra da emulsão envolve variáveis que afetam a eficiência do processo, portanto, essas variáveis precisam ser otimizadas. Inicialmente, foi realizado um ensaio para determinar o volume ótimo da solução de surfactante a ser adicionado a 5,0 mL de gasolina para produzir uma emulsão e um volume menor da fase aquosa após o EIEB. Na Figura 5.6, é apresentada a diferença de volume entre a fase orgânica e a fase hidroalcolica das amostras após a EIEB. Isso foi necessário porque a gasolina brasileira contém 27% (v/v) de etanol, que é extraído para a fase aquosa. Em um estudo no qual o volume variou de 500 a 2000  $\mu\text{L}$ , observou-se que 500  $\mu\text{L}$  da solução de surfactante 10% (v/v) era suficiente para a formação de emulsões. Volumes de surfactante menores que 500  $\mu\text{L}$  não foram estudados porque eram insuficientes para a formação de uma emulsão. Foi demonstrado no trabalho anterior que o ajuste do volume final da amostra para 10,0 mL provoca um efeito de diluição, o que pode reduzir consideravelmente a intensidade do sinal analítico e a sensibilidade, de forma a impossibilitar a determinação dos analitos quando em níveis traço.

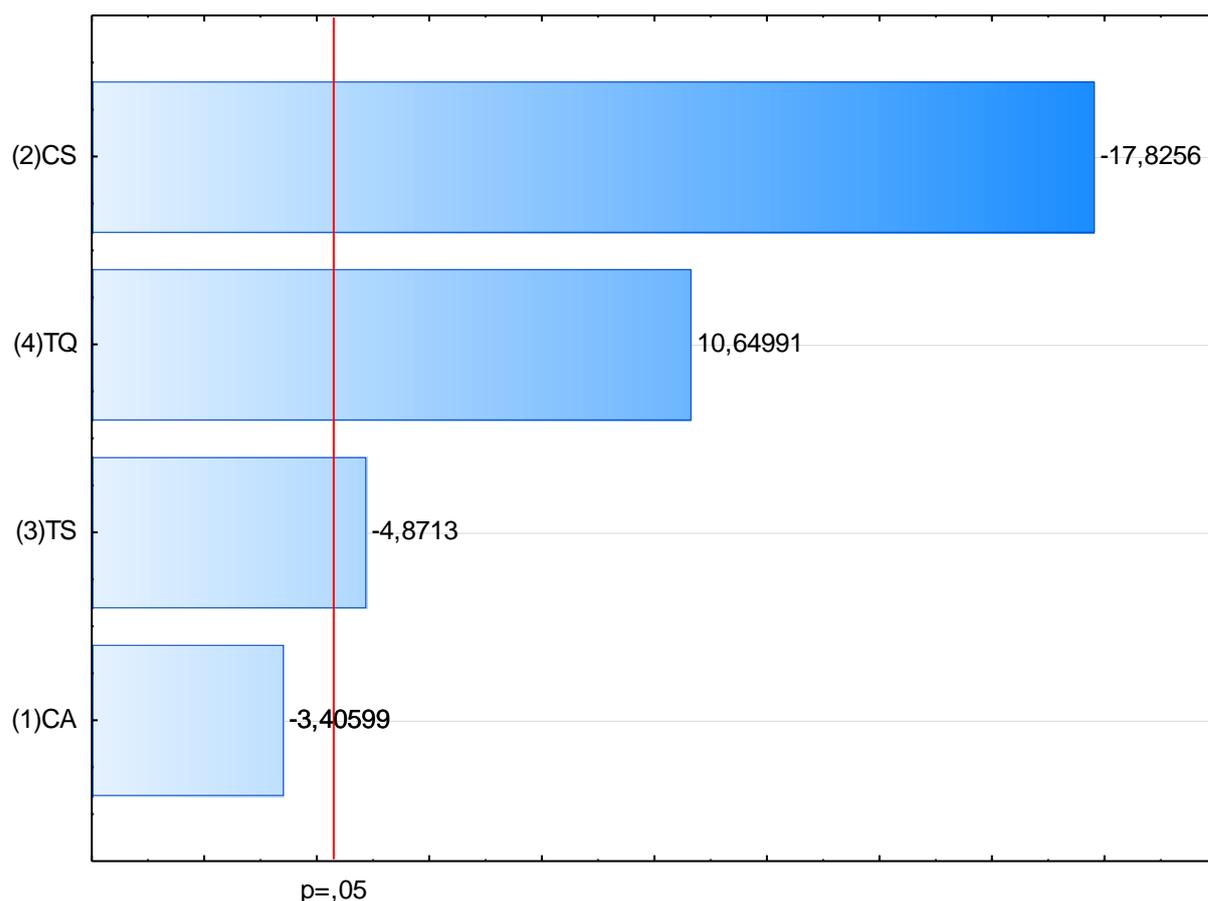
Para a avaliação simultânea e otimização da eficiência de extração dos dois metais utilizando um planejamento multivariado, as respostas (sinais de absorção) de Ni e V foram transformadas em uma única variável: desejabilidade global. Para obter esses valores, as respostas foram, inicialmente, transformadas em desejabilidades individuais (di); então, a média geométrica foi calculada [65].



**Figura 5.6** Amostras de gasolina após o procedimento de EIEB, com diferentes volumes de surfactante. Da esquerda para direita: 0,500 mL; 1,0 mL; 1,5 mL e 2,0 mL.

O planejamento fatorial fracionário de dois níveis foi aplicado para avaliar a influência das variáveis no processo e obter informações preliminares sobre o desempenho dos fatores com menor número de experimentos possíveis. As variáveis envolvidas neste delineamento foram: a concentração da solução de surfactante Triton X-114 (CS), a concentração da solução de HNO<sub>3</sub> (CA), o tempo de sonicação (TS) e a temperatura de quebra da emulsão (TQ). O domínio experimental, representado pelos limites inferior (-1) e superior (1) de cada variável, é apresentado na Tabela 5.2a e a matriz experimental é apresentada na Tabela 5.2b.

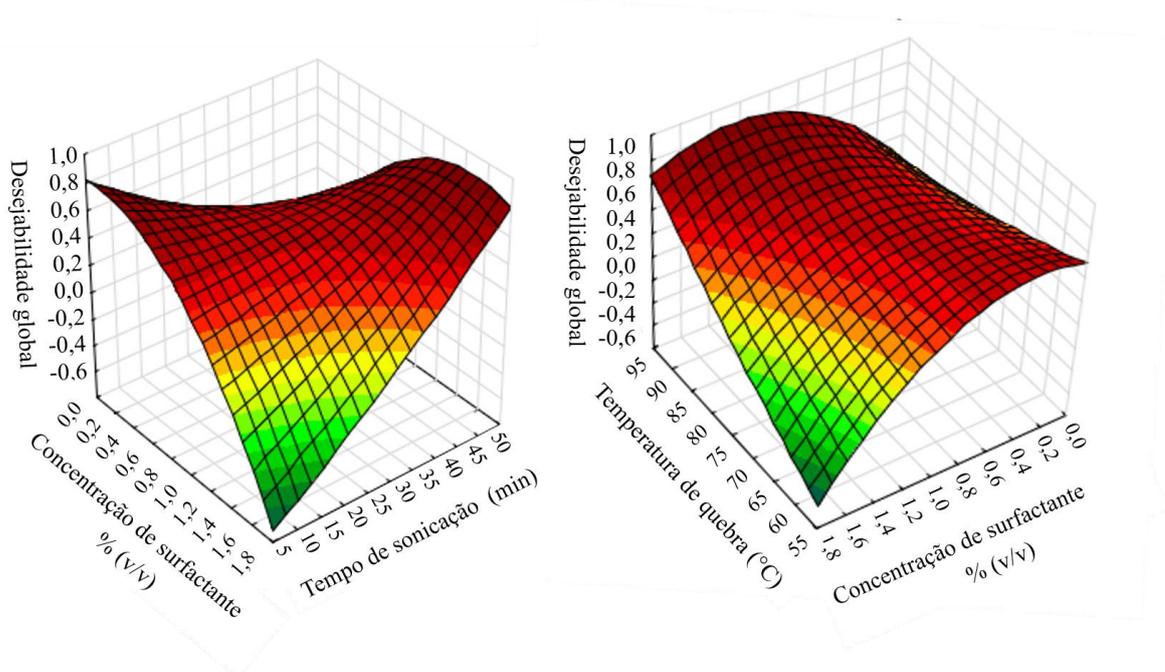
Na Figura 5.7, é mostrado o gráfico de Pareto referente à desejabilidade global dos dados obtidos a partir do planejamento fatorial fracionário. No gráfico, mostra-se que, a um nível de confiança de 95%, três variáveis (CS, TQ e TS) apresentaram efeitos significativos. A concentração da solução de HNO<sub>3</sub> não se mostrou significativa dentro do domínio experimental estudado. Nota-se também que a CS foi a variável que apresentou o efeito mais significativo, e seu valor negativo é uma indicação de que sua diminuição poderia levar a maiores sinais. O valor positivo da temperatura de quebra da emulsão (a segunda variável mais significativa) demonstra que o uso de valores altos para essa variável contribui para a extração mais eficiente dos analitos. Esses efeitos podem ser explicados pela alta estabilização da emulsão obtida quando grandes quantidades de surfactante são usadas ou pela ineficiência da quebra da emulsão a baixas temperaturas, dificultando a extração dos metais. Por outro lado, o tempo de sonicação apresentou pouco efeito significativo, e seu valor negativo sugere que a utilização do menor nível dessa variável é suficiente para promover a emulsificação e transferência eficiente dos analitos entre as fases. No entanto, a extensão do domínio experimental é condicionada por algumas limitações físicas, como a concentração mínima do surfactante para garantir a formação da emulsão e o limite de temperatura em que o ponto de ebulição do sistema não seja excedido.



**Figura 5.7** Gráfico de Pareto gerado a partir de dados obtidos a partir da aplicação do planejamento fatorial fracionário de dois níveis  $2^{4-1}$ , com respostas expressas como desejabilidade global, na otimização da extração induzida por quebra da emulsão para determinação de Ni e V em amostra de gasolina.

Para obter uma descrição mais adequada do comportamento das respostas e uma localização mais precisa das condições ótimas, uma matriz Doehlert foi aplicada às variáveis que apresentaram efeitos significativos. A matriz e os resultados obtidos são mostrados na Tabela 5.3.

Uma função quadrática foi ajustada para a desejabilidade global visando modelar o comportamento da resposta. Embora tenha apresentado uma falta significativa de ajuste em um nível de confiança de 95% ( $p$ -valor = 0,012), este modelo tem uma capacidade preditiva melhor que a produzida pelo modelo linear ( $p$ -valor = 0,007), com menores resíduos tendendo a uma distribuição normal. Duas superfícies de resposta parcial encontradas pela função quadrática ajustada são mostradas na Figura 5.8. A função é mostrada na Equação 5.1.



**Figura 5.8** Superfícies de respostas parciais geradas após o ajuste de um modelo quadrático para dados obtidos a partir da aplicação da matriz Doehlert e respostas expressas como desejabilidade global na otimização da extração induzida por quebra de emulsão para determinação de Ni e V em amostra de gasolina.

$$\begin{aligned}
 DG = & 0,668 (\pm 0,327) - 1,68 (\pm 0,135) CS - 0,500 (\pm 0,0409) CS^2 + 0,0334 (\pm 0,00524) \\
 & TS - 0,00635 (\pm 0,00786) TQ + 0,00012 (\pm 0,000051) TQ^2 + 0,0265 (\pm 0,00194) CS \times TS + \\
 & 0,0223 (\pm 0,00129) CS \times TQ - 0,00078 (\pm 0,000052) TS \times TQ
 \end{aligned}
 \tag{Eq 5.1}$$

onde DG é a desejabilidade global.

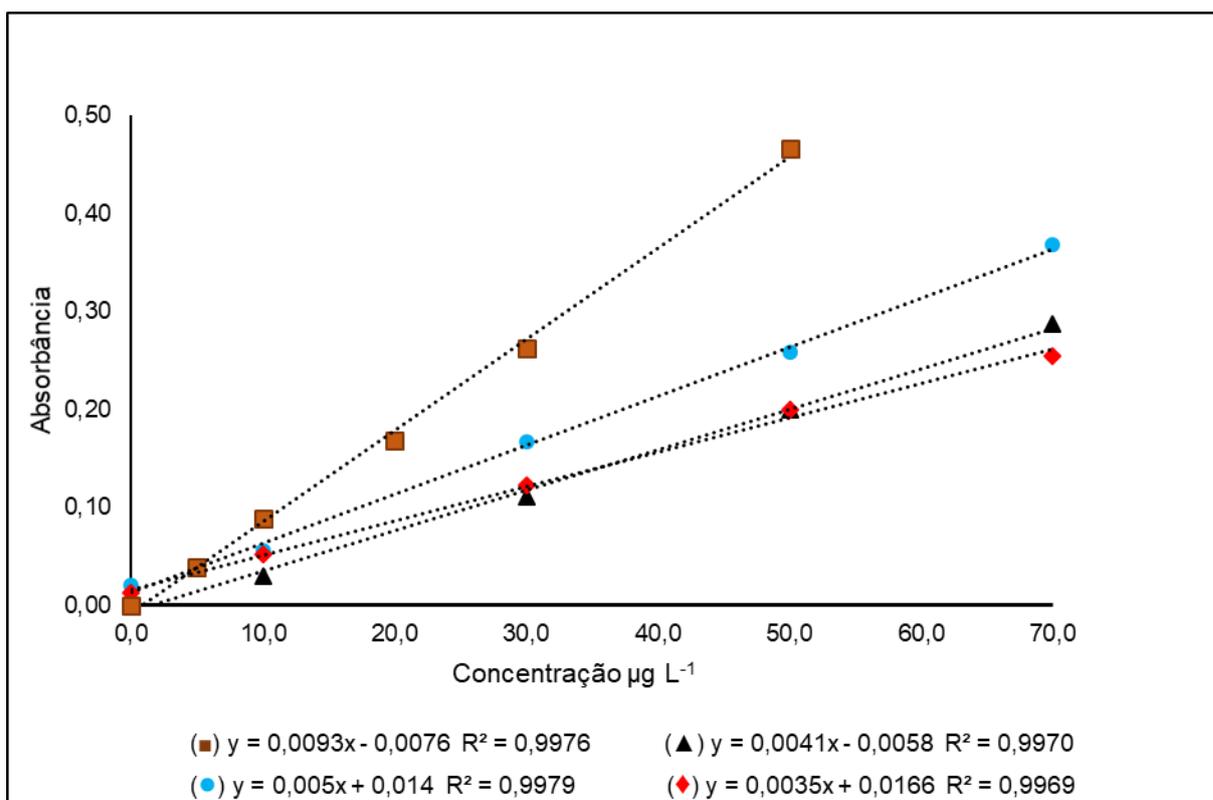
Uma análise das superfícies de resposta revela que as melhores respostas são obtidas quando as extrações são realizadas a uma concentração de surfactante de 0,55% (v/v), um tempo de sonicação de 10 min e uma temperatura de quebra de 90 °C.

### 5.4.3 Avaliação do efeito de matriz

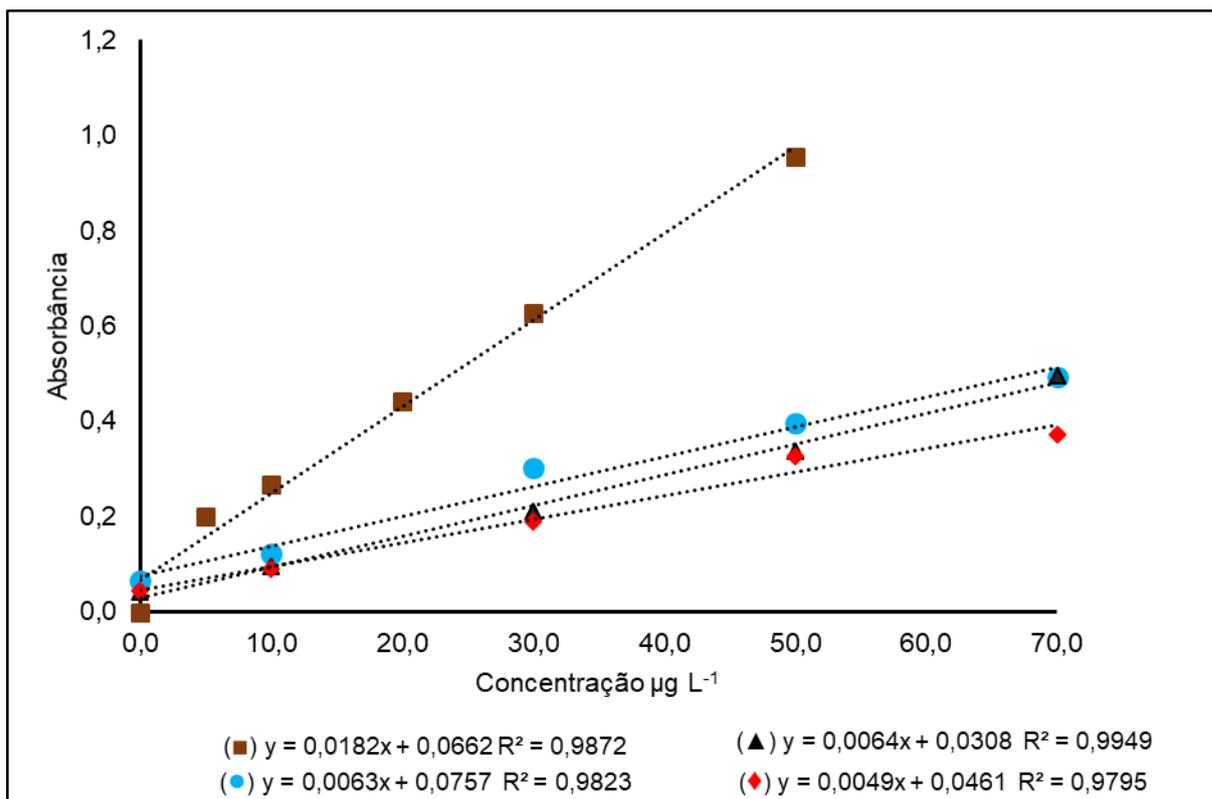
A gasolina é uma matriz complexa que apresenta variações em sua composição com base na origem das matérias-primas das quais foi obtida, suas condições de armazenamento e a presença de aditivos. Para avaliar o efeito de matriz na determinação de V e Ni em amostras de gasolina, foram construídas curvas analíticas em diferentes meios, e os intervalos de confiança de suas inclinações foram comparados ao nível de confiança de 95%.

As curvas apresentavam as seguintes características: (a) soluções aquosas para padronização externa; (b) a adição de um padrão na fase hidroalcoólica obtida após a EIEB de

amostras de gasolina, e (c) a adição de um padrão na fase hidroalcoólica obtida após a EIEB da mistura hexano/octano. Verificou-se que houve efeito de matriz, pois todas as inclinações das curvas foram significativamente diferentes. Foi verificado também, que amostras diferentes de gasolina podem produzir curvas de calibração com inclinações estatisticamente diferentes entre si, conforme pode ser analisado nas Figuras 5.9 e 5.10. Considerando esses dados, recomenda-se que seja construída uma curva analítica para cada amostra adicionando um padrão do analito para contornar o efeito matriz.



**Figura 5.9.** Curvas de calibração obtidas para determinação de vanádio total em diferentes meios: (■) EIEB em gasolina amostra 1; (●) solução aquosa, (▲) EIEB (Octano/Heptano) e (◆) EIEB em gasolina amostra 2.



**Figura 5.10.** Curvas de calibração obtidas para determinação de níquel total em diferentes meios: (■) EIEB em gasolina amostra 1; (●) Solução aquosa, (▲) EIEB (Octano/Heptano) e (◆) EIEB em gasolina amostra 2.

#### 5.4.4 Características analíticas e aplicação do método

As características analíticas foram estabelecidas utilizando as condições estabelecidas no processo de otimização multivariado do EIEB e nas condições de aquecimento do forno recomendadas para as determinações por GF AAS. Os valores de LOD foram estabelecidos como  $LOD = 3s / a$ , onde  $a$  é a inclinação da curva analítica e  $s$  é o desvio padrão de dez medidas consecutivas do sinal da solução em branco após o procedimento EIEB. Para vanádio, os valores de LOD para o conteúdo total e fração não volátil foram 1,1 e 0,42  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente; enquanto para níquel, os LOD foram de 3,5 e 1,7  $\mu\text{g L}^{-1}$ , respectivamente. As precisões para oito medidas realizadas em padrões inorgânicos e orgânicos com 10  $\mu\text{g L}^{-1}$  de cada analito, expressas em % RSD, foram de 5,8 e 3,4%, 9,6 e 2,0% para o teor total e frações não voláteis de vanádio e níquel, respectivamente. A sensibilidade do método foi medida pela taxa de aumento do sinal analítico em relação à variação nas concentrações e foi estimada pela inclinação da curva analítica. Assim, este método exibiu sensibilidades de 0,0037 a 0,0094  $\mu\text{g L}^{-1}$  e 0,008 a 0,0342  $\mu\text{g L}^{-1}$  para os teores totais e frações não voláteis de

V e Ni, respectivamente. Testes de adição e recuperação foram realizados, e foram encontrados valores entre 96-108 e 100-108% para o teor total e fração não volátil de vanádio, respectivamente. Para o níquel, as recuperações do teor total e da fração não volátil foram de 86-101 e 91-109%, respectivamente (Tabela 5.4).

A razão entre a inclinação da curva analítica obtida após o EIEB e a inclinação da curva sem pré-concentração pode ser usada para estimar o fator de enriquecimento do método. O fator de enriquecimento variou entre 2,5 e 5,0 para ambos os metais, dependendo da amostra. Observe que o fator de pré-concentração obtido pela razão entre o volume total da amostra (5,0 mL) e o volume da fase aquosa obtida após o procedimento de extração (aproximadamente 1,7 mL) foi igual a 3. O método desenvolvido foi aplicado para a determinação do teores totais de V e Ni e suas frações não voláteis e voláteis (por diferença) em três amostras brasileiras de gasolina. Os resultados são apresentados na Tabela 5.4.

**Tabela 5.4** Determinação dos teores totais e frações voláteis e não voláteis de vanádio e níquel em amostras brasileiras de gasolina por GF AAS após extração induzida por quebra de emulsão.

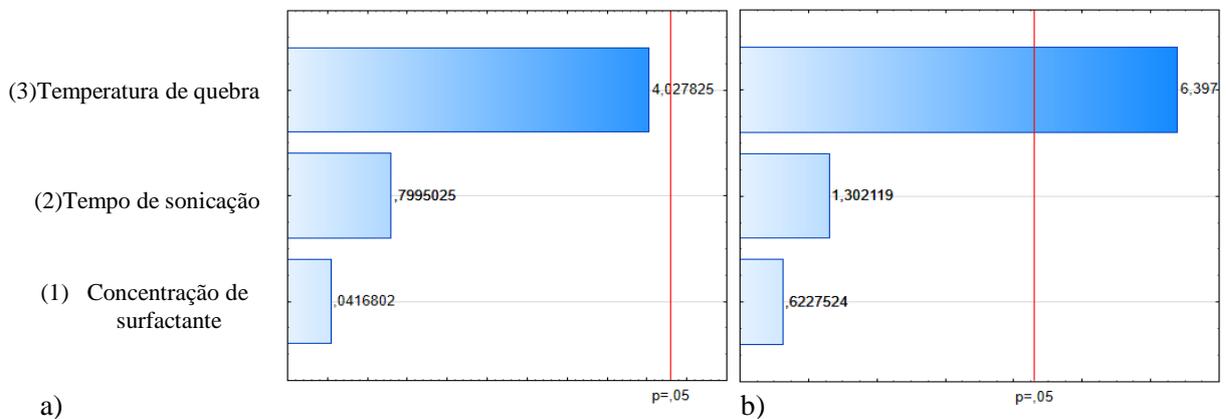
Amostra	Concentração adicionada, $\mu\text{g L}^{-1}$	Concentração encontrada, $\mu\text{g L}^{-1}$	Diferença de Concentração, $\mu\text{L}^{-1}$	Recuperação %	Equação	R <sup>2</sup>	
G1	V Total	0	3,70 ± 0,02	-	-	A= 0,0037[V] + 0,0137	0,9847
		15	18,2 ± 0,4	14,4 ± 0,4	96		
		25	30,6 ± 0,1	26,9 ± 0,1	108		
	V Não volátil	0	2,16 ± 0,03	-	-	A= 0,0043[V] + 0,0093	0,9841
		15	18,3 ± 0,2	16,1 ± 0,2	108		
		25	27,7 ± 0,1	25,5 ± 0,2	102		
	V Volátil			1,54 ± 0,04			
	Ni Total	0	15,7 ± 0,1	-	-	A= 0,009[Ni] + 0,1414	0,9830
		15	29,0 ± 0,1	13,3 ± 0,1	88		
		25	40,9 ± 0,3	25,2 ± 0,3	101		
	Ni Não volátil	0	2,0 ± 0,1	-	-	A= 0,0095[Ni] + 0,019	0,9724
		15	18,3 ± 0,4	16,3 ± 0,3	109		
	25	28,4 ± 0,2	26,4 ± 0,2	106			
Ni Volátil			13,7 ± 0,1				
G2	V Total	0	31,98 ± 0,03	-	-	A= 0,0094[V] + 0,3006	0,9969
		15	46,21 ± 0,04	14,23 ± 0,05	95		
		25	55,2 ± 0,1	23,2 ± 0,1	93		
	V Não volátil	0	11,44 ± 0,05	-	-	A= 0,0086[V] + 0,0984	0,9905
		15	26,5 ± 0,1	15,0 ± 0,1	100		
		25	38,3 ± 0,1	26,9 ± 0,1	108		
	V Volátil			20,5 ± 0,1			
	Ni Total	0	24,8 ± 0,3	-	-	A= 0,0342[Ni] + 0,8467	0,9784
		15	37,7 ± 0,1	12,9 ± 0,3	86		
		25	50,0 ± 0,1	25,25 ± 0,28	101		
	Ni Não volátil	0	7,3 ± 0,1	-	-	A= 0,0229[Ni] + 0,1664	0,9888

	15	23,1 ± 0,4	15,9 ± 0,5	106	A= 0,0229[Ni] + 0,0314	
	25	32,9 ± 1,2	25,6 ± 1	103		
Ni Volátil			17,5 ± 0,3			
V Total	0	21,78 ± 0,04	-	-	A= 0,0094[V] + 0,2047	0,9924
	15	36,2 ± 0,2	14,4 ± 1	96		
	25	47,5 ± 0,1	25,8 ± 0,1	103		
V Não volátil	0	14,3 ± 0,1	-	-	A= 0,0094[V] + 0,1347	
	15	29,8 ± 0,2	15,4 ± 1	103		0,9849
	25	39,3 ± 0,3	25,0 ± 0,3	100		
V Volátil			7,4 ± 0,1			
Ni Total	0	126,11 ± 0,06	-	-	A= 0,008[Ni] + 1,0089	0,984
	15	139,08 ± 0,27	13,0 ± 1	86		
	25	150,26 ± 0,06	24,2 ± 0,1	97		
Ni Não volátil	0	11,0 ± 0,1	-	-	A= 0,012[Ni] + 0,1319	0,9933
	15	24,7 ± 0,1	13,7 ± 1	91		
	25	35,3 ± 0,2	24,3 ± 0,2	97		
Ni Volátil			115,1 ± 0,1			

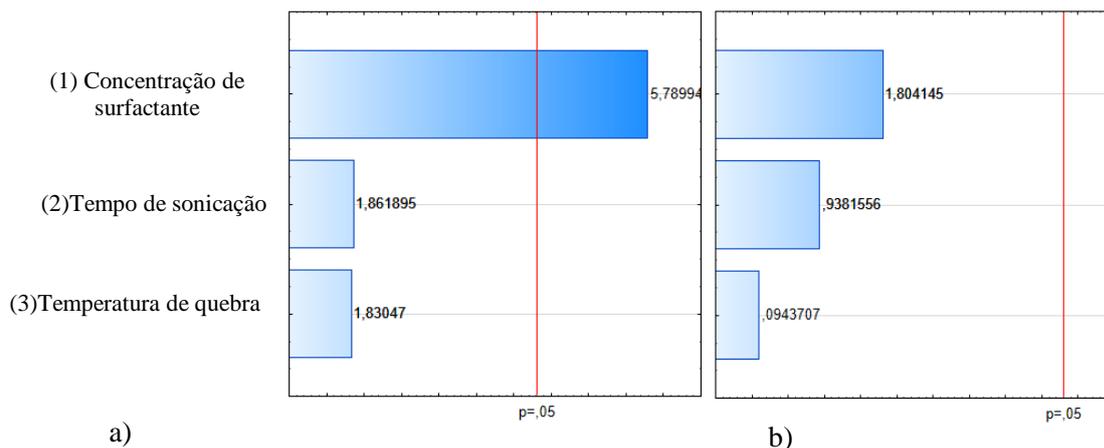
### 5.4.5 Teste de Robustez

A robustez do método foi verificada por meio de planejamentos fatoriais  $2^3$  e  $2^2$ , com triplicatas nos pontos centrais, variando os níveis dos fatores em  $\pm 20$  e  $15\%$ , respectivamente, a partir dos valores ótimos. A aplicação de um planejamento fatorial em que se varia os níveis dos seus fatores ao redor dos valores ótimos, permite avaliar o quanto o método é robusto. Numa proposição de um método robusto, as variáveis envolvidas no processo não devem apresentar-se como significativas, caso contrário, implica que, a variação estabelecida para os fatores afeta o desempenho do método. Nas Figuras 5.11 e 5.12, são apresentados os gráficos de Pareto gerados a partir de um planejamento fatorial  $2^3$  em que os níveis dos fatores: Concentração de surfactante; Tempo de sonicação e Temperatura de quebra foram delimitados a  $\pm 20\%$  dos valores encontrados na condição ótima do método. Observou-se que não há fatores estatisticamente significativos na determinação de V total e Ni não volátil, contudo, a Concentração de surfactante afeta a determinação de V não volátil e a Temperatura de quebra afeta a determinação de Ni total.

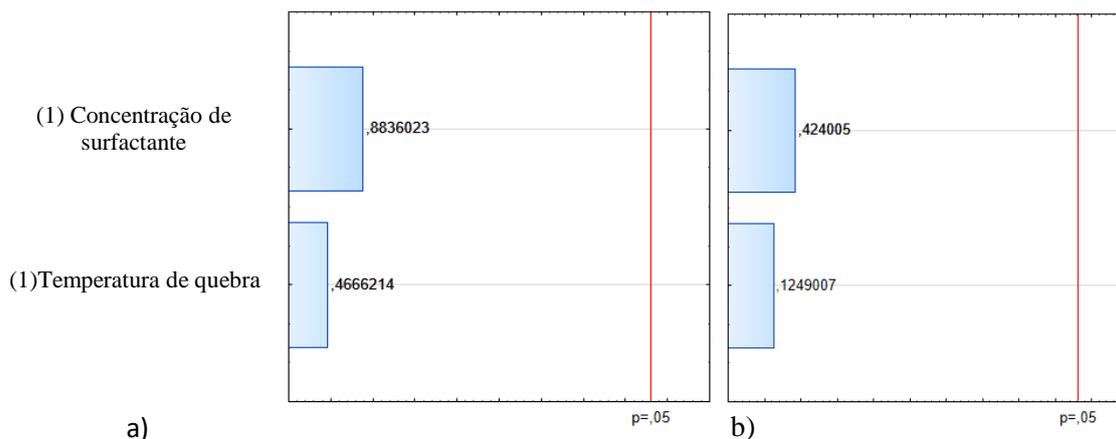
Um novo delineamento fatorial  $2^2$  foi realizado delimitando os fatores a  $\pm 15\%$  dos valores encontrados na condição ótima do método para a determinação de V não volátil e Ni total. Com a Figura 5.13 demonstra-se que não houve fatores estatisticamente significativos que afetassem os resultados com nível de confiança de  $95\%$ . Este resultado indicou que o método proposto é robusto a  $\pm 15\%$ , uma vez que as variações aplicadas às condições experimentais não produziram alterações estatisticamente significativas nas concentrações obtidas.



**Figura 5.11** Gráfico de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial  $2^3$  com variação de  $\pm 20\%$  nos valores de condição ótima do método para cada variável envolvida na determinação de (a) vanádio total e (b) vanádio não volátil.



**Figura 5.12** Gráfico de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial  $2^3$  com variação de  $\pm 20\%$  nos valores de condição ótima do método para cada variável envolvida na determinação de (a) níquel total e (b) níquel não volátil.



**Figura 5.13** Gráfico de Pareto gerado a partir do planejamento fatorial  $2^2$  com variação de  $\pm 15\%$  nos valores de condição ótima das variáveis: Concentração de surfactante e Temperatura de quebra na determinação de (a) vanádio não volátil e (b) níquel total.

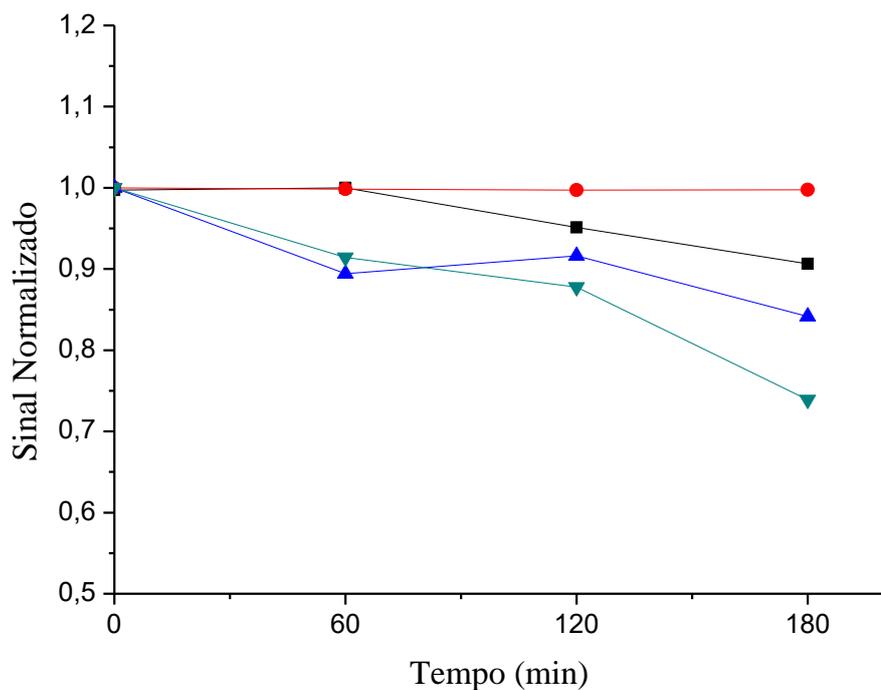
#### 5.4.6 Teste de estabilidade da amostra e de eficiência de extração

Para avaliar a estabilidade da amostra após seu preparo, um estudo de estabilidade foi realizado para avaliar o comportamento do sinal analítico em função do tempo. Uma amostra de gasolina foi submetida ao procedimento de extração induzida por quebra de emulsão e levado para determinação de V total, V não volátil, Ni total e Ni não volátil nas condições otimizadas do método proposto e nas condições estabelecidas para o GF AAS. As medidas obtidas foram corrigidas usando como referência as medidas de um padrão aquoso de  $10 \mu\text{g L}^{-1}$  de V e Ni e os sinais de absorvâncias foram normalizados para fins de comparação.

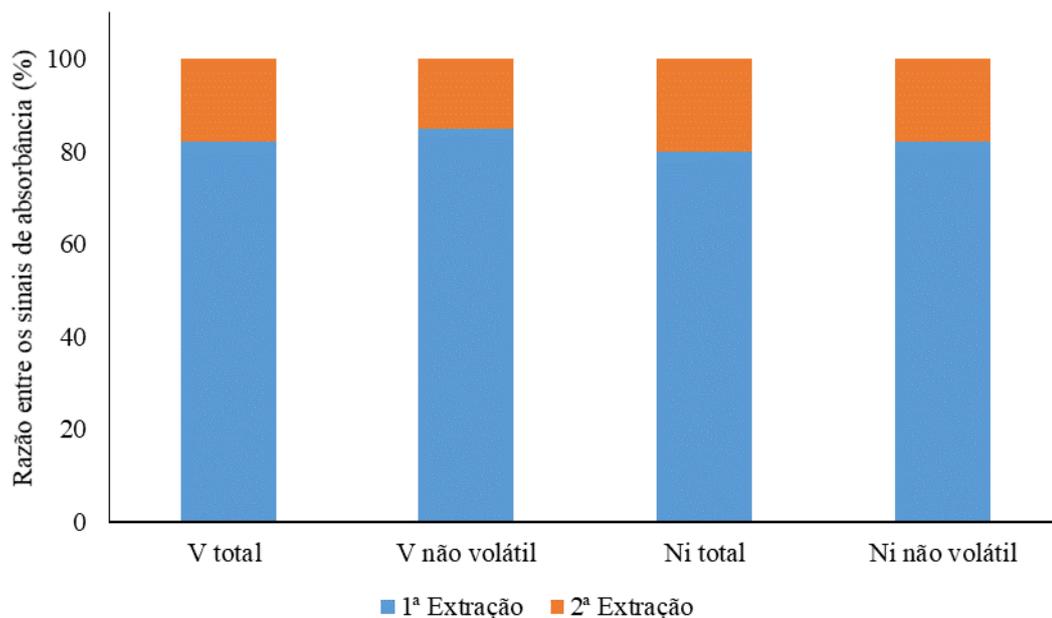
Na Figura 5.14, apresenta-se a evolução do sinal analítico normalizado em função do tempo para cada analito. Observa-se que a fração de V não volátil é a única fração que não

sofre perdas consideráveis no período analisado. Após 60 min, a fração de V total apresenta um leve declínio do sinal chegando a uma perda de cerca de 10% do seu sinal após 180 min, que se deve a perda da fração volátil do vanádio. O Ni total e Ni não volátil são as frações que sofreram as maiores perdas, ocorrendo, principalmente, nos primeiros 60 min. O estudo foi realizado em condições de temperatura ambiente e sob armazenamento em microtubos de centrifuga (eppendorf). Muito provavelmente, algumas perdas se devem a adsorção dessas espécies às paredes do tubo ou por volatilização. O estudo sob condições em armazenamento refrigerado não foi realizado.

Para investigar a eficiência da extração, uma amostra de gasolina foi submetida ao método EIEB e teve sua fase orgânica recolhida para uma nova extração. As fases aquosas da primeira e segunda extração foram levadas para determinação por GF AAS e seus sinais foram comparados. A razão entre os sinais da primeira e segunda determinação foram expressos em percentual e é apresentado na Figura 5.15. Observa-se que o percentual de extração foi na faixa de 82 a 85%. A taxa de extração também foi confirmada pela determinação dos analitos de forma direta na fase orgânica recolhida após a EIEB. Contudo, este valor não afeta a recuperação dos analitos, pois como demonstrado anteriormente, o método é robusto e espera-se que a eficiência da extração seja proporcional em todas as amostras.



**Figura 5.14** Estudo da estabilidade do sinal de absorvância em relação ao tempo para a determinação de: (■) V total, (●) V não volátil, (▲) Ni total e (▼) Ni não volátil após a coleta da fase hidroalcolica por EIEB e armazenamento em tubos de centrifuga tipo eppendof de 2,0 mL em temperatura ambiente.



**Figura 5.15** Razão entre os sinais da primeira e segunda extração expresso em % para uma mesma amostra na determinação do teor total de Ni e V e sua frações não voláteis.

#### 5.4.7 Comparação das concentrações encontradas com valores da literatura

Estudos anteriores demonstraram a determinação de V e Ni em óleos crus e produtos derivados do petróleo. Sugiyama e Williams-Jones observaram concentrações totais de Ni e V variando de 4,05 a 41,6  $\mu\text{g g}^{-1}$  e 11,98 a 34,7  $\mu\text{g g}^{-1}$ , respectivamente, em óleos brutos [163]. Dos Anjos et al. encontraram faixas de 7,30 a 33,21  $\mu\text{g g}^{-1}$  para o Ni e 0,63 a 19,42  $\mu\text{g g}^{-1}$  para o V em óleos crus [157]. Santelli et al. encontraram as seguintes as concentrações de V não voláteis de produtos derivados de petróleo: gasolina (53  $\mu\text{g L}^{-1}$ ), condensado (48 a 52  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e diesel (60 a 88  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) [54]. Vale et al. determinaram as frações voláteis e não voláteis de Ni e V em óleo cru por GF AAS [15]. Esses teores totais, frações estáveis e frações voláteis variaram, respectivamente, nas seguintes faixas: 7,1 a 12, 4,8 a 8,8 e 2,3 a 3,5  $\mu\text{g g}^{-1}$  para Ni e 5,7 a 24, 5,1 a 16 e < LOQ a 8,5  $\mu\text{g g}^{-1}$  para V. Nenhum estudo havia relatado a determinação das frações voláteis e não voláteis em amostras de gasolina. Em geral, os níveis de Ni (2,00 a 11,0  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) e V (2,16 a 14,3  $\mu\text{g L}^{-1}$ ) que foram encontrados na gasolina, no presente trabalho, estão de acordo com os esperados para um produto refinado com menor concentrações destes metais do que o petróleo bruto.

#### 5.5 CONCLUSÃO

O método analítico desenvolvido utilizando a extração induzida pela quebra de emulsão sob condições otimizadas foi aplicado na extração e determinação dos teores totais e frações voláteis e não voláteis de vanádio e níquel no gasóleo. A extração promoveu a pré-concentração dos analitos, bem como uma redução significativa da absorção de fundo, uma vez os analitos foram extraídos para uma fase aquosa com baixa carga orgânica em relação à matriz original, possibilitando sua determinação por GF AAS com fonte de linha convencional. A abordagem multivariada permitiu avaliar a significância das variáveis estudadas para o processo de extração e avaliar melhor as possíveis interações entre as variáveis, além de reduzir o tempo necessário para a otimização do método de extração.

## CAPÍTULO 6

# CONSIDERAÇÕES FINAIS

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A revisão bibliográfica realizada, bem como a prospecção tecnológica sobre a determinação de vanádio em amostras de interesse da indústria do petróleo evidenciou que o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação de metais, produção tecnológica e científica, principalmente, no que se refere as análises de rotina e etapas de preparação de amostras, ainda são campos do setor de petróleo com potencial de pesquisas e inovações.

O método de extração no ponto nuvem foi investigado e através de ferramentas quimiométricas, foi otimizado obtendo-se características analíticas adequadas para a determinação de quantidades traços de vanádio em águas naturais, superficiais e subterrâneas. O método apresentou boa precisão e exatidão, baixo custo e fácil operacionalização. O método foi aplicado com sucesso em águas subterrâneas coletadas em postos de combustíveis. Não foram encontradas concentrações de vanádio que pudessem ser correlacionadas com possíveis contaminações. Mesmo em regiões próximas de minérios de vanádio, as concentrações em águas naturais superficiais e subterrâneas foram baixas. Uma grande vantagem do método proposto é possibilitar a análise de rotina para investigações de possíveis contaminações por vanádio em lençóis freáticos ou até mesmo o monitoramento dos ambientes impactados pela atividade de revenda de combustíveis. Pretende-se como perspectivas futuras, desenvolver um método de extração no ponto nuvem com a capacidade para extração simultânea de outros analitos além do vanádio.

Este trabalho também possibilitou o desenvolvimento de metodologias analíticas para a determinação dos metais: V, Ni e Cu em amostras de interesse na indústria do petróleo, tal como a gasolina. O procedimento de extração induzida por quebra de emulsão foi otimizado por abordagens multivariadas e com aplicação da técnica de espectrometria de absorção atômica com aquecimento eletrotérmico, os analitos foram extraídos da gasolina e determinados com excelente exatidão, precisão e rapidez. A dificuldade da análise da gasolina, por ser uma matriz complexa e muito volátil, foi superada com sucesso pelo método EIEB.

A aplicação do método de extração induzido por quebra de emulsão, otimizado por planejamentos de experimentos multivariados permitiu um tratamento de amostra que viabilizou a análise da gasolina em GFAAS convencional sem provocar efeitos de

background consideráveis, bem como a determinação dos teores totais, frações voláteis e não voláteis de V e Ni. O estudo também demonstrou que há diferenças significativas entre diferentes amostras de gasolina, o que inviabiliza a aplicação de uma calibração externa. As características analíticas do método proposto, são adequadas para investigações ambientais ou análises de rotina, visto que apresenta baixos limites de detecção e quantificação, boa frequência analítica, excelente exatidão e precisão mesmo utilizando o GFAAS convencional. Como perspectivas futuras, pretende-se estudar e aplicar o método em outros tipos de amostras derivados de petróleo, tais como destilado de petróleo, solventes, óleo diesel e nafta. Pretende-se também desenvolver estratégias analíticas para contornar o efeito de matriz causado pelos diferentes tipos de gasolina, possibilitando assim, a calibração externa.

## REFERÊNCIAS

- [1] Santaella ST, Silva Júnior FDCG, Gadelha DDAC, Costa KO, Aguiar R De, Arthaud IDB, et al. Tratamento de efluentes de refinaria de petróleo em reatores com *Aspergillus niger*. *Engenharia Sanitária e Ambiental* 2009;14:139–48. doi:10.1590/S1413-41522009000100015.
- [2] AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS E BIOCOMBUSTÍVEIS n.d. <http://www.anp.gov.br/producao-de-derivados-de-petroleo-e-processamento-de-gas-natural/petroleo?view=default> (accessed May 29, 2018).
- [3] Kovalenko EY, Golushkova EB, Sagachenko TA. The study of the composition of oils and structure of their components during the preliminary refining of oil feedstock with metal powders. *Petroleum Chemistry* 2016; 56:101–8. doi:10.1134/S0965544116010047.
- [4] KHUHAWAR, M.Y.; MIRZA, M. A. AND JAHANGIR TM. Determination of Metal Ions in Crude Oils, Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization. In: Abdul-Raouf ME-S, editor. *Crude Oil Emulsions- Composition Stability and Characterization*, Shanghai, China: InTech; 2012, p. 120–45. doi: <http://dx.doi.org/10.5772/46845>.
- [5] Ahmed A, Waqas M, Naser N, Singh E, Roberts W, Chung S, et al. Compositional Effects of Gasoline Fuels on Combustion, Performance and Emissions in Engine. *SAE International Journal of Fuels and Lubricants* 2016; 9:460–8. doi:10.4271/2016-01-2166.
- [6] Óleo Diesel n.d. <http://www.anp.gov.br/petroleo-derivados/155-combustiveis/1857-oleo-diesel> (accessed June 28, 2018).
- [7] Exemplo de JSP AdaptiveUI FlexPaper n.d. <https://www.sae.org/publications/technical-papers/content/2016-01-2166/preview/> (accessed June 28, 2018).
- [8] Borges H, Lima R. Page 1 of 3 2010:2008–10.
- [9] Silveira ELC, Coelho RC, Neto JMM, De Moura CVR, De Moura EM. Determinação de metais em óleos lubrificantes, provenientes de motores de ônibus urbano, utilizando a faas. *Quimica Nova* 2010; 33:1863–7. doi:10.1590/S0100-40422010000900008.
- [10] Souza VS. Desenvolvimento de métodos para determinação de cobre e cádmio em água produzida utilizando extração no ponto nuvem e espectrometria de absorção atômica. *Dissertação de Mestrado* 2012:92.
- [11] Deng J, Huang K, An L, Hu C, Ju S, Xiao N. Cloud point extraction and simultaneous spectrophotometric determination of V(V), Co(II) and Cu(II) ions in water samples by 5-Br-PADAP using partial least squares regression. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2014; 300:835–42. doi:10.1007/s10967-014-3062-9.
- [12] Butler OT, Cairns WRL, Cook JM, Davidson CM. Atomic spectrometry update – a

- review of advances in environmental analysis. *J Anal At Spectrom* 2016; 31:35–89. doi:10.1039/C5JA90061A.
- [13] Wang Y, Yin X, Sun H, Wang C. Transport of vanadium (V) in saturated porous media: effects of pH, ionic-strength and clay mineral. *Chemical Speciation and Bioavailability* 2016; 28:0. doi:10.1080/09542299.2015.1133238.
- [14] Motta ARP, Borges CP, Kiperstok A, Esquerre KP, Araujo PM, Branco L da PN. Tratamento de água produzida de petróleo para remoção de óleo por processos de separação por membranas: revisão. *Engenharia Sanitaria e Ambiental* 2013; 18:15–26. doi:10.1590/S1413-41522013000100003.
- [15] Vale MGR, Silva MM, Damin ICF, Sanches Filho PJ, Welz B. Determination of volatile and non-volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using electrothermal atomic absorption spectrometry after oil fractionation into saturates, aromatics, resins and asphaltenes. *Talanta* 2008; 74:1385–91. doi: 10.1016/j.talanta.2007.09.009.
- [16] Bader NR. Sample preparation for flame atomic absorption spectroscopy: an overview. *Rasayan JChem* 2011; 4:49–55. doi:10.1016/0584-8547(96)01507-8.
- [17] Bok R. *A handbook of decomposition methods in analytical chemistry* 1984.
- [18] Martínez M, Lobinski R, Bouyssiere B, Piscitelli V, Chirinos J, Caetano M. Determination of Ni and v in Crude Oil Samples Encapsulated in Zr Xerogels by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *Energy and Fuels* 2015; 29:5573–7. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b00960.
- [19] Oliveira E. Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2003; 14:174–82. doi:10.1590/S0103-50532003000200004.
- [20] C. Vandecasteele, C. B. Block CB. *Modern Methods for Trace Element Determination*. 1<sup>a</sup> Edition. New York, USA: 1997.
- [21] ASTM. D7455 – 14 Standard Practice for Sample Preparation of Petroleum and Lubricant Products for Elemental Analysis. *Book of Standards Volume* 2015;05.04:1–9. doi:10.1520/D7455-08.1.
- [22] Products P, Metals W, Coupled I, Atomic P. *Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP)* 2013; i:1–9. doi:10.1520/D5863-00AR16.
- [23] Pontes FVM, Carneiro MC, Vaitsman DS, Monteiro MIC, Neto AA, Tristão MLB, et al. Comparative study of sample decomposition methods for the determination of total Hg in crude oil and related products. *Fuel Processing Technology* 2013; 106:122–6. doi: 10.1016/j.fuproc.2012.07.011.
- [24] Sanabria Ortega G, Pécheyran C, Hudin G, Marosits E, Donard OFX. Different approaches of crude oil mineralisation for trace metal analysis by ICPMS. *Microchemical Journal* 2013; 106:250–4. doi:10.1016/j.microc.2012.07.012.

- [25] Druzian GT, Pereira LSF, Mello PA, Mesko MF, Duarte FA, Flores EMM. Rare earth element determination in heavy crude oil by USN-ICP-MS after digestion using a microwave-assisted single reaction chamber. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2016; 31:1185–91. doi:10.1039/C6JA00050A.
- [26] Knapp G. Mechanized techniques for sample decomposition and element preconcentration. *Mikrochimica Acta* 1991; 104:445–55. doi:10.1007/BF01245530.
- [27] Web of Science. About the Web of Science Service for UK Education. Clarivate Analytics 2016.
- [28] ASTM. Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, and Iron in Crude Oils and Residual Fuels by Inductively Coupled Plasma (ICP) Atomic Emission Spectrometry. *Book of Standards Volume 2013*;05.02:1–9. doi:10.1520/D5708-12.2.
- [29] Corazza G, Henn AS, Mesko MF, Duarte FA, Flores EMM, Mello PA. Microwave-induced combustion of coal for further sulfur determination by inductively coupled plasma optical emission spectrometry or ion chromatography. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2016; 27:1569–76. doi:10.5935/0103-5053.20160036.
- [30] Krzyzaniak SR, Santos RF, Dalla Nora FM, Cruz SM, Flores EMM, Mello PA. Determination of halogens and sulfur in high-purity polyimide by IC after digestion by MIC. *Talanta* 2016;158:193–7. doi: 10.1016/j.talanta.2016.05.032.
- [31] Christopher SJ, Vetter TW. Application of Microwave-Induced Combustion and Isotope Dilution Strategies for Quantification of Sulfur in Coals via Sector-Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* 2016; 88:4635–43. doi:10.1021/acs.analchem.5b03981.
- [32] Pereira LSF, Iop GD, Nascimento MS, Diehl LO, Bizzi CA, Barin JS, et al. Alternative igniters based on oxidant salts for microwave-induced combustion method. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2016;27: 526–33. doi:10.5935/0103-5053.20150280.
- [33] D’Agostino F, Oliveri E, Bagnato E, Falco F, Mazzola S, Sprovieri M. Direct determination of total mercury in phosphate rock using alkaline fusion digestion. *Analytica Chimica Acta* 2014; 852:8–12. doi: 10.1016/j.aca.2014.09.027.
- [34] Singh AK, Padmasubashini V, Gopal L. Determination of uranium, thorium and rare-earth elements in zircon samples using ICP-MS. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2012;294:19–25. doi:10.1007/s10967-011-1520-1.
- [35] Aydin I, Aydin F, Hamamci C. Vanadium fractions determination in asphaltite combustion waste using sequential extraction with ICP-OES. *Microchemical Journal* 2013; 108:64–7. doi: 10.1016/j.microc.2012.12.001.
- [36] ASTM. D5600-14 Standard Test Method for Trace Metals in Petroleum Coke by Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry (ICP-AES). *Book of Standards Volume 2014*;05.02:1–5. doi:10.1520/D5600-14.2.
- [37] ASTM. D5056-15 Standard Test Method for Trace Metals in Petroleum Coke by Atomic Absorption. *Astm* 2015:1–5. doi:10.1520/D5056-15.2.

- [38] ASTM. D6376-10 Standard Test Method for Determination of Trace Metals in Petroleum Coke by Wavelength Dispersive X-ray Fluorescence Spectroscopy. *Astm* 2010; 05:1–5. doi:10.1520/D6376-10.2.
- [39] Zhang J, Li L, Zhang J, Zhang Q, Yang Y, Jin Q. Determination of silicon, iron, and vanadium in petroleum coke by microwave digestion-microwave plasma torch atomic emission spectrometry. *Petroleum Science and Technology* 2007; 25:443–51. doi:10.1080/10916460500294879.
- [40] Niedzielski P, Kozak L, Wachelka M, Jakubowski K, Wybieralska J. The microwave induced plasma with optical emission spectrometry (MIP-OES) in 23 elements determination in geological samples. *Talanta* 2015; 132:591–9. doi:10.1016/j.talanta.2014.10.009.
- [41] Oliveira JSS, Picoloto RS, Bizzi CA, Mello PA, Barin JS, Flores EMM. Microwave-assisted ultraviolet digestion of petroleum coke for the simultaneous determination of nickel, vanadium and sulfur by ICP-OES. *Talanta* 2015; 144:1052–8. doi:10.1016/j.talanta.2015.07.060.
- [42] Akinlua A, Torto N, McCrindle RI. A new approach to sample preparation for the determination of trace metals in petroleum source rocks. *Analytical Methods* 2013; 5:4929. doi:10.1039/c3ay40278a.
- [43] Sedykh EM, Bannykh LN, Korobeinik GS, Starshinova NP. Determination of nickel and vanadium in crude oils by electrothermal atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy after mineralization in an autoclave. *Inorganic Materials* 2011; 47:1539–43. doi:10.1134/S0020168511140196.
- [44] Daltin D. *Tensoativos: química, propriedades e aplicações*. 1ª reimpre. São Paulo – SP: Edgard Blücher Ltda; 2011. doi:541.34514.
- [45] Burguera JL, Avila-Gómez RM, Burguera M, De Salager RA, Salager JL, Bracho CL, et al. 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* 2003; 61:353–61. doi:10.1016/S0039-9140(03)00275-3.
- [46] Al-Swaidan HM. The determination of lead, nickel and vanadium in Saudi Arabian crude oil by sequential injection analysis/inductively-coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 1996; 43:1313–9. doi:10.1016/0039-9140(96)01885-1.
- [47] Reboucas M V., Domingos D, Santos ASO, Sampaio L. Determination of trace metals in naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry: Comparison between direct injection and microemulsion pretreatment procedures. *Fuel Processing Technology* 2010; 91:1702–9. doi:10.1016/j.fuproc.2010.07.007.
- [48] Mendonça CRB. *Desenvolvimento de metodologias para análise direta de óleos vegetais empregando microemulsões de água em óleo e meios não aquosos*. Porto Alegre, Brazil: 2005.
- [49] Ozcan M, Akman S. Determination of Cu, Co and Pb in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using aqueous standard addition in gasoline-ethanol-

- water three-component system. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 2005; 60:399–402. doi: 10.1016/j.sab.2004.12.001.
- [50] Kara D, Fisher A, Hill S. Extraction of trace elements by ultrasound-assisted emulsification from edible oils producing detergentless microemulsions. *Food Chemistry* 2015; 188:143–8. doi:10.1016/j.foodchem.2015.04.057.
- [51] Viana C, Bohrer D, de Carvalho LM, do Nascimento PC, da Rosa MB. Emulsified systems for metal determination by spectrometric methods. *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 2014; 53:49–59. doi: 10.1016/j.trac.2013.07.009.
- [52] Damin ICF, Dessuy MB, Castilhos TS, Silva MM, Vale MGR, Welz B, et al. Comparison of direct sampling and emulsion analysis using a filter furnace for the determination of lead in crude oil by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 2009; 64:530–6. doi:10.1016/j.sab.2009.03.002.
- [53] Pessoa HM, Hauser-Davis RA, de Campos RC, de Castro EVR, Carneiro MTWD, Brandão GP. Determination of Ca, Mg, Sr and Ba in crude oil samples by atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2012; 27:1568. doi:10.1039/c2ja30125c.
- [54] Santelli RE, Bezerra MA, Freire AS, Oliveira EP, de Carvalho M de FB. Non-volatile vanadium determination in petroleum condensate, diesel and gasoline prepared as detergent emulsions using GF AAS. *Fuel* 2008; 87:1617–22. doi:10.1016/j.fuel.2007.08.008.
- [55] Cunha FAS, Sousa RA, Harding DP, Cadore S, Almeida LF, Araújo MCU. Automatic microemulsion preparation for metals determination in fuel samples using a flow-batch analyzer and graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2012; 727:34–40. doi:10.1016/j.aca.2012.03.014.
- [56] Santana Sodr  dos Santos D, Paix o Teixeira A, das Graças Andrade Korn M, Sena Gomes Teixeira L. Determination of Mo and V in multiphase gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 2006; 61:592–5. doi:10.1016/j.sab.2006.03.010.
- [57] Quadros DPC, Chaves ES, Lepri FG, Borges DLG, Welz B, Becker-Ross H, et al. Evaluation of brazilian and venezuelan crude oil samples by means of the simultaneous determination of ni and v as their total and non-volatile fractions using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Energy and Fuels* 2010; 24:5907–11. doi:10.1021/ef100148d.
- [58] Auc lio RQ, Doyle A, Pizzorno BS, Tristão MLB, Campos RC. Electrothermal atomic absorption spectrometric method for the determination of vanadium in diesel and asphaltene prepared as detergentless microemulsions. *Microchemical Journal* 2004; 78:21–6. doi:10.1016/j.microc.2004.02.018.
- [59] Donati GL, Amais RS, Schiavo D, Nóbrega JA. Determination of Cr, Ni, Pb and V in gasoline and ethanol fuel by microwave plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2013; 28:755. doi:10.1039/c3ja30344f.

- [60] Amorim FAC, Lima DC, Amaro JAA, Valea MGR, Ferreira SLC. Methods for vanadium determination in fuel oil by GF AAS with microemulsification and acid digestion sampling. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2007; 18:1566–70. doi:10.1590/S0103-50532007000800018.
- [61] Poirier L, Nelson J, Leong D, Berhane L, Hajdu P, Lopez-Linares F. Application of ICP-MS and ICP-OES on the Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Calcium in Petroleum Crude Oils via Direct Dilution. *Energy and Fuels* 2016; 30:3783–90. doi: 10.1021/acs.energyfuels.5b02997.
- [62] Duyck C, Miekeley N, Porto da Silveira CL, Szatmari P. Trace element determination in crude oil and its fractions by inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization of toluene solutions. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 2002; 57:1979–90. doi:10.1016/S0584-8547(02)00171-4.
- [63] Dancsak SE, Silva SG, Nóbrega JA, Jones BT, Donati GL. Direct determination of sodium, potassium, chromium and vanadium in biodiesel fuel by tungsten coil atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2014; 806:85–90. doi:10.1016/j.aca.2013.10.055.
- [64] Doyle A, Saavedra A, Tristão MLB, Aucelio RQ. Determination of S, Ca, Fe, Ni and V in crude oil by energy dispersive X-ray fluorescence spectrometry using direct sampling on paper substrate. *Fuel* 2015; 162:39–46. doi: 10.1016/j.fuel.2015.08.072.
- [65] Ellis J, Rechsteiner C, Moir M, Wilbur S. Determination of volatile nickel and vanadium species in crude oil and crude oil fractions by gas chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2011; 26:1674. doi:10.1039/c1ja10058k.
- [66] Sánchez R, Sánchez C, Todolí JL, Lienemann C-P, Mermet J-M. Quantification of nickel, vanadium and manganese in petroleum products and biofuels through inductively coupled plasma mass spectrometry equipped with a high temperature single pass spray chamber. *J Anal At Spectrom* 2014; 29:242–8. doi:10.1039/C3JA50146A.
- [67] Dittert IM, Silva JSA, Araujo RGO, Curtius AJ, Welz B, Becker-Ross H. Simultaneous determination of cobalt and vanadium in undiluted crude oil using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2010; 25:590–5. doi:10.1039/b915194j.
- [68] Brandão GP, de Campos RC, de Castro EVR, de Jesus HC. Determination of copper, iron and vanadium in petroleum by direct sampling electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 2007; 62:962–9. doi: 10.1016/j.sab.2007.05.001.
- [69] Silva MM, Damini ICF, Vale MGR, Welz B. Feasibility of using solid sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry for speciation analysis of volatile and non-volatile compounds of nickel and vanadium in crude oil. *Talanta* 2007; 71:1877–85. doi: 10.1016/j.talanta.2006.08.024.
- [70] Trichard F, Gilon N, Lienemann CP, Baco-Antonioli F. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy in view of nickel and vanadium on-line determination in

- petroleum products. *J Anal At Spectrom* 2016; 31:712–21. doi:10.1039/C5JA00421G.
- [71] SKOOG, W. H.; WEST, D. M.; HOLLER, F. J.; CROUCH SR. *Fundamentos de Química Analítica*. Tradução d. São Paulo- SP: 2012.
- [72] Vicentino PO, Cassella RJ. Novel extraction induced by microemulsion breaking: a model study for Hg extraction from Brazilian gasoline. *Talanta* 2017; 162:249–55. doi:10.1016/j.talanta.2016.10.032.
- [73] Trindade ASN, Dantas AF, Lima DC, Ferreira SLC, Teixeira LSG. Multivariate optimization of ultrasound-assisted extraction for determination of Cu, Fe, Ni and Zn in vegetable oils by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry* 2015; 185:145–50. doi: 10.1016/j.foodchem.2015.03.118.
- [74] Shiraishi Y, Hirai T, Komazawa I. A novel demetalation process for vanadyl- and nickelporphyrins from petroleum residue by photochemical reaction and liquid-liquid extraction. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 2000; 39:1345–55. doi:10.1021/ie990809o.
- [75] Jardim ICSF. *Extração em Fase Sólida: Fundamentos Teóricos e Novas Estratégias para Preparação de Fases Sólidas*. *Scientia Chromatographica* 2010; 2:13–25.
- [76] Nomngongo PN, Ngila JC, Kamau JN, Msagati TAM, Moodley B. Preconcentration of molybdenum, antimony and vanadium in gasoline samples using Dowex 1-x8 resin and their determination with inductively coupled plasma-optical emission spectrometry. *Talanta* 2013; 110:153–9. doi:10.1016/j.talanta.2013.02.032.
- [77] Aliakbari A, Amini MM, Mehrani K, Zadeh HRM. Magnetic ion imprinted polymer nanoparticles for the preconcentration of vanadium (IV) ions. *Microchimica Acta* 2014; 181:1931–8. doi:10.1007/s00604-014-1279-5.
- [78] Oliveira EP, Yang L, Sturgeon RE, Santelli RE, Bezerra MA, Willie SN, et al. Determination of trace metals in high-salinity petroleum produced formation water by inductively coupled plasma mass spectrometry following on-line analyte separation/preconcentration. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2011; 26:578. doi:10.1039/c0ja00108b.
- [79] Bezerra MA e SLCF. *Extração em ponto nuvem: princípios e aplicações em química analítica*. Vitoria Da Conquista-BA: 2006.
- [80] Gábor Komáromy-Hiller Ray von Wandruszka. Decontamination of oil-polluted soil by cloud point extraction. *Talanta* 1995; 42:83–8. doi: doi.org/10.1016/0039-9140(94)00220-M.
- [81] Hassanien MM, Abdel-Rhman MH, El-Asmy AA. Cloud point extraction and spectrophotometric determination of Cu(II) in saturated saline solutions using 4-ethyl-1-(pyridin-2-yl)thiosemicarbazide. *Transition Metal Chemistry* 2007; 32:1025–9. doi:10.1007/s11243-007-0281-8.
- [82] Souza VS, Teixeira LSG, Bezerra MA. Application of multivariate designs in the development of a method for vanadium determination in natural waters by HR-CS GF AAS after cloud-point extraction. *Microchemical Journal* 2016; 129:318–24.

doi:10.1016/j.microc.2016.06.029.

- [83] Aranda PR, Gil RA, Moyano S, De Vito IE, Martinez LD. Cloud point extraction of mercury with PONPE 7.5 prior to its determination in biological samples by ETAAS. *Talanta* 2008; 75:307–11. doi: 10.1016/j.talanta.2007.11.012.
- [84] Citak D, Tuzen M. A novel preconcentration procedure using cloud point extraction for determination of lead, cobalt and copper in water and food samples using flame atomic absorption spectrometry. *Food and Chemical Toxicology* 2010; 48:1399–404. doi: 10.1016/j.fct.2010.03.008.
- [85] Duran C, Özdeş D, Çelenk Kaya E, Kantekin H, Bulut VN, Tüfekçi M. Optimization of a new cloud point extraction procedure for the selective determination of trace amounts of total iron in some environmental samples. *Turkish Journal of Chemistry* 2012; 36:445–56. doi:10.3906/kim-1108-10.
- [86] Filik H, Aksu D. Determination of Vanadium in Food Samples by Cloud Point Extraction and Graphite Furnace Atomic Absorption Spectroscopy. *Food Analytical Methods* 2012; 5:359–65. doi:10.1007/s12161-011-9254-9.
- [87] Santos L Dos, Santos QOD, Moreno I, Novaes CG, Santos MJSD, Bezerra MA. Multivariate optimization of a simultaneous cloud point extraction procedure of cd, cu and ni from sediments samples and determination by ICP OES. *Journal of the Brazilian Chemical Society* 2016; 27:745–52. doi:10.5935/0103-5053.20150325.
- [88] Gürkan R, Korkmaz S, Altunay N. Preconcentration and determination of vanadium and molybdenum in milk, vegetables and foodstuffs by ultrasonic-thermostatic-assisted cloud point extraction coupled to flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2016; 155:38–46. doi: 10.1016/j.talanta.2016.04.012.
- [89] El-Hay SSA, Gouda AA. Determination of thorium (IV) in real samples by spectrophotometry after micelle-mediated cloud point extraction. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* 2016; 310:191–200. doi:10.1007/s10967-016-4780-y.
- [90] Cassella RJ, Brum DM, Robaina NF, Rocha AA, Lima CF. Extraction induced by emulsion breaking for metals determination in diesel oil by ICP-MS. *J Anal At Spectrom* 2012;27:364–70. doi:10.1039/C2JA10279J.
- [91] Delgado-Linares JG, Alvarado JG, Véjar F, Bullón J, Forgiarini AM, Salager JL. Breaking of Water-in-Crude Oil Emulsions. 7. Demulsifier Performance at Optimum Formulation for Various Extended Surfactant Structures. *Energy and Fuels* 2016; 30:7065–71. doi:10.1021/acs.energyfuels.6b01286.
- [92] Fernandes KG, Nogueira ARA, Neto JAG, Nóbrega JA. Determination of vanadium in human hair slurries by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2007; 71:1118–23. doi:10.1016/j.talanta.2006.06.008.
- [93] Trevelin AM, Marotto RES, de Castro EVR, Brandão GP, Cassella RJ, Carneiro MTWD. Extraction induced by emulsion breaking for determination of Ba, Ca, Mg and Na in crude oil by inductively coupled plasma optical emission spectrometry.

- Microchemical Journal 2016; 124:338–43. doi:10.1016/j.microc.2015.09.014.
- [94] Cassella RJ, Brum DM, Lima CF, Fonseca TCO. Stabilization of aviation gasoline as detergent emulsion for lead determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Fuel Processing Technology* 2011; 92:933–8. doi: 10.1016/j.fuproc.2010.12.013.
- [95] Pereira FM, Zimpeck RC, Brum DM, Cassella RJ. Novel extraction induced by emulsion breaking as a tool for the determination of trace concentrations of Cu, Mn and Ni in biodiesel by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2013; 117:32–8. doi: 10.1016/j.talanta.2013.08.042.
- [96] Corazza MZ, Tarley CRT. Development and feasibility of emulsion breaking method for the extraction of cadmium from omega-3 dietary supplements and determination by flow injection TS-FF-AAS. *Microchemical Journal* 2016; 127:145–51. doi:10.1016/j.microc.2016.02.021.
- [97] Cassella RJ, Brum DM, de Paula CER, Lima CF. Extraction induced by emulsion breaking: a novel strategy for the trace metals determination in diesel oil samples by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2010; 25:1704. doi:10.1039/c0ja00035c.
- [98] Amorim FAC, Welz B, Costa ACS, Lepri FG, Vale MGR, Ferreira SLC. Determination of vanadium in petroleum and petroleum products using atomic spectrometric techniques. *Talanta* 2007; 72:349–59. doi:10.1016/j.talanta.2006.12.015.
- [99] Duyck C, Miekeley N, Porto da Silveira CL, Aucélio RQ, Campos RC, Grinberg P, et al. The determination of trace elements in crude oil and its heavy fractions by atomic spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 2007; 62:939–51. doi: 10.1016/j.sab.2007.04.013.
- [100] Sturini M, Maraschi F, Cucca L, Spini G, Talamini G, Profumo A. Determination of vanadium(V) in the particulate matter of emissions and working areas by sequential dissolution and solid-phase extraction. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2010; 397:395–9. doi:10.1007/s00216-009-3277-8.
- [101] Ahmed MJ, Banoo S. Spectrophotometric method for determination of vanadium and its application to industrial, environmental, biological and soil samples. *Talanta* 1999; 48:1085–94. doi:10.1016/S0039-9140(98)00329-4.
- [102] Kohli K, Prajapati R, Maity SK, Sau M, Garg MO. Deactivation of hydrotreating catalyst by metals in resin and asphaltene parts of heavy oil and residues. *Fuel* 2016; 175:264–73. doi: 10.1016/j.fuel.2016.02.036.
- [103] Shang H, Liu Y, Shi JC, Shi Q, Zhang WH. Microwave-assisted nickel and vanadium removal from crude oil. *Fuel Processing Technology* 2016; 142:250–7. doi: 10.1016/j.fuproc.2015.09.033.
- [104] Shang H, Liu Y, Shi J, Shi Q, Zhang W. Fuel Processing Technology Microwave-assisted nickel and vanadium removal from crude oil 2016;142:250–7.
- [105] Group B. Drivers of innovation Annual Report 2010 Power of innovation 2010.

- [106] Andreatta G, Goncalves CC, Buffin G, Bostrom N, Quintella CM, Arteaga-larios F, et al. Nanoaggregates and Structure - Function Relations in 2005:1282–9.
- [107] Maraschi F, Rivagli E, Sturini M, Speltini A, Profumo A, Caratto V, et al. Solid-phase extraction of vanadium(V) from tea infusions and wines on immobilized nanometer titanium dioxide followed by ICP-OES analysis. *Arabian Journal of Chemistry* 2014. doi: 10.1016/j.arabjc.2014.12.005.
- [108] Dobrowolski R, Adamczyk A, Otto M. Determination of vanadium in soils and sediments by the slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry using permanent modifiers. *Talanta* 2013; 113:19–25. doi:10.1016/j.talanta.2013.03.085.
- [109] Alvarado-Gamez AL, Alonso-Lomillo MA, Dominguez-Renedo O, Arcos-Martinez MJ. Vanadium determination in water using alkaline phosphatase based screen-printed carbon electrodes modified with gold nanoparticles. 2013; 693:51–5. doi: 10.1016/j.jelechem.2013.01.019.
- [110] Mastoi GM, Khuhawar MY, Bozdar RB. Spectrophotometric determination of vanadium in crude oil. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 2006; 102:236–40. doi: 10.1016/j.jqsrt.2006.02.008.
- [111] Sturini M, Rivagli E, Maraschi F, Speltini A, Profumo A, Albini A. Photocatalytic reduction of vanadium(V) in TiO<sub>2</sub> suspension: Chemometric optimization and application to wastewaters. *Journal of Hazardous Materials* 2013;254–255:179–84. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.045.
- [112] Guidroz JM, Sneddon J. Fate of vanadium determined by nitrous oxide-acetylene flame atomic absorption spectrometry in unburned and burned Venezuelan crude oil. *Microchemical Journal* 2002; 73:363–6. doi:10.1016/S0026-265X(02)00126-1.
- [113] Pyrzyńska K, Wierzbicki T. Determination of vanadium species in environmental samples. *Talanta* 2004; 64:823–9. doi:10.1016/j.talanta.2004.05.007.
- [114] Mejia JA, Rodriguez R, Armienta A, Mata E, Fiorucci A. Aquifer vulnerability zoning, an indicator of atmospheric pollutants input? Vanadium in the Salamanca aquifer, Mexico. *Water, Air, and Soil Pollution* 2007;185:95–100. doi:10.1007/s11270-007-9433-x.
- [115] Deng PH, Fei JJ, Feng YL. Determination of trace vanadium(V) by adsorptive anodic stripping voltammetry on an acetylene black paste electrode in the presence of alizarin violet. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2010; 648:85–91. doi: 10.1016/j.jelechem.2010.08.013.
- [116] Oguma K, Yoshioka O, Noro J, Sakurai H. Simultaneous determination of vanadium (IV) and vanadium(V) by flow injection analysis using kinetic spectrophotometry with Xylenol Orange. *Talanta* 2012; 96:44–9. doi: 10.1016/j.talanta.2012.01.062.
- [117] Chakraborty R, Das AK. Determination of vanadium by ETAAS using chromium nitrate as chemical modifier. *Fresenius J Anal Chem* (1994) 349:775-776.
- [118] Gao J, Zhang X, Yang W, Kang J. Highly sensitive spectrofluorimetric kinetic

- determination of ultratrace amounts of vanadium(V) based on the oxidation of 1,8-diaminonaphthalene by bromate. *Analytica Chimica Acta* 2002; 455:159–65. doi:10.1016/S0003-2670(01)01583-5.
- [119] Kumar A, Nair AGC, Reddy AVR, Garg AN. Analysis of essential elements in Pragyapeya - A herbal drink and its constituents by neutron activation. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2005; 37:631–8. doi:10.1016/j.jpba.2004.11.051.
- [120] Martín-Cameán A, Jos A, Calleja A, Gil F, Iglesias A, Solano E, et al. Validation of a method to quantify titanium, vanadium and zirconium in oral mucosa cells by inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS). *Talanta* 2014; 118:238–44. doi:10.1016/j.talanta.2013.10.035.
- [121] Lemos VA, Teixeira LSG, Bezerra M de A, Spínola Costa AC, Castro JT, Cardoso LAM, et al. New materials for solid-phase extraction of trace elements. *Applied Spectroscopy Reviews* 2008; 43:303–34. doi:10.1080/05704920802031341.
- [122] Ojeda CB, Rojas FS. Separation and preconcentration by a cloud point extraction procedure for determination of metals: An overview. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 2009; 394:759–82. doi:10.1007/s00216-009-2660-9.
- [123] Bezerra MDA, Zezzi Arruda MA, Costa Ferreira SL. Cloud Point Extraction as a Procedure of Separation and Pre-Concentration for Metal Determination Using Spectroanalytical Techniques: A Review. *Applied Spectroscopy Reviews* 2007; 40:269–99. doi:10.1080/05704920500230880.
- [124] Pytlakowska K, Kozik V, Dabioch M. Complex-forming organic ligands in cloud-point extraction of metal ions: A review. *Talanta* 2013; 110:202–28. doi:10.1016/j.talanta.2013.02.037.
- [125] Heidarizadi E, Tabaraki R. Simultaneous spectrophotometric determination of synthetic dyes in food samples after cloud point extraction using multiple response optimizations. *Talanta* 2016; 148:237–46. doi:10.1016/j.talanta.2015.10.075.
- [126] Li S, Wang M, Zhong Y, Zhang Z, Yang B. Cloud point extraction for trace inorganic arsenic speciation analysis in water samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 2015; 111:74–9. doi:10.1016/j.sab.2015.07.003.
- [127] Altunay N, Gürkan R. A new cloud point extraction procedure for determination of inorganic antimony species in beverages and biological samples by flame atomic absorption spectrometry. *Food Chemistry* 2015; 175:507–15. doi:10.1016/j.foodchem.2014.12.012.
- [128] Zhou J, Sun JB, Xu XY, Cheng ZH, Zeng P, Wang FQ, et al. Application of mixed cloud point extraction for the analysis of six flavonoids in *Apocynum venetum* leaf samples by high performance liquid chromatography. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* 2015; 107:273–9. doi:10.1016/j.jpba.2015.01.003.
- [129] Arain SA, Kazi TG, Afridi HI, Abbasi AR, Panhwar AH, Naeemullah, et al.

- Application of dual-cloud point extraction for the trace levels of copper in serum of different viral hepatitis patients by flame atomic absorption spectrometry: A multivariate study. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 2014; 133:651–6. doi: 10.1016/j.saa.2014.05.077.
- [130] López-García I, Vicente-Martínez Y, Hernández-Córdoba M. Speciation of silver nanoparticles and Ag(I) species using cloud point extraction followed by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta - Part B Atomic Spectroscopy* 2014; 101:93–7. doi: 10.1016/j.sab.2014.07.017.
- [131] COTTON, F.A.; WILKINSON, G.; MURILLO, C.A.; BOCHMANN M. Vanadium Compounds. *Advanced Inorganic Chemistry*. Third Edit, New York: John Wiley and Sons; 1999, p. 820–9.
- [132] Wright MT, Belitz K. Factors controlling the regional distribution of vanadium in groundwater. *Ground Water* 2010; 48:515–25. doi:10.1111/j.1745-6584.2009.00666.x.
- [133] Ghosh SK, Saha R, Saha B. Toxicity of inorganic vanadium compounds. *Research on Chemical Intermediates* 2015; 41:4873–97. doi:10.1007/s11164-014-1573-1.
- [134] Yang J, Tang Y, Yang K, Rouff AA, Elzinga EJ, Huang JH. Leaching characteristics of vanadium in mine tailings and soils near a vanadium titanomagnetite mining site. *Journal of Hazardous Materials* 2014; 264:498–504. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.09.063.
- [135] Pourret O, Dia A, Gruau G, Davranche M, Bouhnik-Le Coz M. Assessment of vanadium distribution in shallow groundwaters. *Chemical Geology* 2012;294–295:89–102. doi: 10.1016/j.chemgeo.2011.11.033.
- [136] Wang Y, Yin X, Sun H, Wang C. Transport of vanadium (V) in saturated porous media: Effects of pH, ionic-strength and clay mineral. *Chemical Speciation and Bioavailability* 2016; 28:0. doi:10.1080/09542299.2015.1133238.
- [137] Telfeyan K, Johannesson KH, Mohajerin TJ, Palmore CD. Vanadium geochemistry along groundwater flow paths in contrasting aquifers of the United States: Carrizo Sand (Texas) and Oasis Valley (Nevada) aquifers. *Chemical Geology* 2015; 410:63–78. doi:10.1016/j.chemgeo.2015.05.024.
- [138] Conama. Resolução CONAMA N° 273 2000:800–9. doi:10.1017/CBO9781107415324.004.
- [139] Massart DL, Vandeginste BGM, Buydens LMC, Jong S De, Lewi PJ, Smeyers-Verbeke J, editors. Chapter 25 Mixture designs. *Handbook of Chemometrics and Qualimetrics: Part A*, vol. 20, Elsevier; 1998, p. 739–69. doi: https://doi.org/10.1016/S0922-3487(97)80055-X.
- [140] Neto BB, Scarminio IS, Bruns RE. Chapter 7 Mixture modeling. In: Bruns RE, Scarminio IS, de Barros Neto B, editors. *Statistical Design – Chemometrics*, vol. 25, Elsevier; 2005, p. 313–64. doi: https://doi.org/10.1016/S0922-3487(05)25007-4.
- [141] ANVISA. RESOLUÇÃO DA DIRETORIA COLEGIADA - RDC N° 166, DE 24 DE JULHO DE 2017. vol. 2017, Ministério da Saúde - MS; 2017. doi:Publicada no DOU

nº141, de 25 de julho de 2017.

- [142] RIBEIRO ML, POLESE L, JUNIOR OPDA, BRITO NM. VALIDAÇÃO DE MÉTODOS ANALÍTICOS: ESTRATÉGIA E DISCUSSÃO. *Pesticidas: REcotóxicol e Meio Ambiente* 2003; 13:129–46.
- [143] De Oliveira FS, Teixeira LSG, Araujo MCU, Korn M. Screening analysis to detect adulterations in Brazilian gasoline samples using distillation curves. *Fuel* 2004; 83:917–23. doi:10.1016/j.fuel.2003.09.018.
- [144] Do Carmo SN, Damásio FQ, Alves VN, Marques TL, Coelho NMM. Direct determination of copper in gasoline by flame atomic absorption spectrometry after sorption and preconcentration on *Moringa oleifera* husks. *Microchemical Journal* 2013; 110:320–5. doi:10.1016/j.microc.2013.04.010.
- [145] Nota técnica: Informações sobre a gasolina vendida no Brasil. Agência Nacional Do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis 2018:1. [http://www.anp.gov.br/images/Notas\\_Tecnicas/Nota-Tecnica\\_Gasolina-Formulada\\_2018fev.pdf](http://www.anp.gov.br/images/Notas_Tecnicas/Nota-Tecnica_Gasolina-Formulada_2018fev.pdf).
- [146] Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA). Portaria Nº 75, de 5 de março de 2015. *Diário Oficial Da União Seção 1* 2015:17. [http://www.sindicato.com.br/site/images/Leis/Portaria-75-\\_-Ministerio-Agricultura-Pecuaria-e-Abastecimento.pdf](http://www.sindicato.com.br/site/images/Leis/Portaria-75-_-Ministerio-Agricultura-Pecuaria-e-Abastecimento.pdf) (accessed February 15, 2018).
- [147] Zuliani JE, Miyata T, Mizoguchi T, Feng J, Kirk DW, Jia CQ. Characterization of vanadium in oil sands fluid petroleum coke using electron microscopy. *Fuel* 2016; 178:124–8. doi:10.1016/j.fuel.2016.03.015.
- [148] Martiniano LC, Almeida J de MS, Cavalcante GHR, Marques EP, Fonseca TCO, Paim LL, et al. Simple, direct and simultaneous stripping voltammetric determination of lead and copper in gasoline using an in situ mercury film electrode. *Current Analytical Chemistry* 2014; 10:498–504.
- [149] Cassella RJ, Brum DM, Lima CF, Caldas LFS, de Paula CER. Multivariate optimization of the determination of zinc in diesel oil employing a novel extraction strategy based on emulsion breaking. *Analytica Chimica Acta* 2011; 690:79–85. doi:10.1016/j.aca.2011.01.059.
- [150] Nomngongo PN, Ngila JC. Multivariate optimization of dual-bed solid phase extraction for preconcentration of Ag, Al, As and Cr in gasoline prior to inductively coupled plasma optical emission spectrometric determination. *Fuel* 2015; 139:285–91. doi:10.1016/j.fuel.2014.08.046.
- [151] Nomngongo PN, Ngila JC, Musyoka SM, Msagati TAM, Moodley B. A solid phase extraction procedure based on electrospun cellulose-g-oxolane-2,5-dione nanofibers for trace determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Zn in gasoline samples by ICP-OES. *Analytical Methods* 2013; 5:3000. doi:10.1039/c3ay26543a.
- [152] Nomngongo PN, Ngila JC. Functionalized nanometer-sized alumina supported micro-solid phase extraction coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry for

- preconcentration and determination of trace metal ions in gasoline samples. *RSC Adv* 2014; 4:46257–64. doi:10.1039/C4RA07074G.
- [153] Luz MS, Nascimento AN, Oliveira P V. Fast emulsion-based method for simultaneous determination of Co, Cu, Pb and Se in crude oil, gasoline and diesel by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Talanta* 2013; 115:409–13. doi: 10.1016/j.talanta.2013.05.034.
- [154] Rytting BMK, Singh ID, Kilpatrick PK, Harper MR, Mennito AS, Zhang Y. Ultrahigh-Purity Vanadyl Petroporphyrins. *Energy and Fuels* 2018; 32:5711–24. doi: 10.1021/acs.energyfuels.7b03358.
- [155] Ghosh AK, Chaudhuri P, Panja SS. Steady state fluorescence spectroscopic studies on the aggregation of coal derived asphaltene at lower concentration. *Fuel* 2016; 185:164–70. doi: 10.1016/j.fuel.2016.07.109.
- [156] Chen F, Zhu Q, Li S, Xu Z, Sun X, Zhao S. The function of poly aromatic nuclei structure for adsorption of vanadyl/nickel etioporphyrin on asphaltene/graphene. *Fuel Processing Technology* 2018; 174:132–41. doi:10.1016/j.fuproc.2018.02.021.
- [157] Dos Anjos SL, Alves JC, Rocha Soares SA, Araujo RGO, de Oliveira OMC, Queiroz AFS, et al. Multivariate optimization of a procedure employing microwave-assisted digestion for the determination of nickel and vanadium in crude oil by ICP OES. *Talanta* 2018; 178:842–6. doi:10.1016/j.talanta.2017.10.010.
- [158] Vale MGR, Damim IC., Klassen A, Silva MM, Welz B, Silva AF, et al. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchemical Journal* 2004; 77:131–40. doi: 10.1016/J.MICROC.2004.02.007.
- [159] Shehata AB, Mohamed GG, Gab-Allah MA. Development of Crude Oil Reference Material Certified for the Concentrations of Sulfur, Iron, Nickel, Vanadium and Magnesium. *Mapan - Journal of Metrology Society of India* 2017; 32:101–12. doi:10.1007/s12647-017-0205-9.
- [160] Damim ICF, Vale MGR, Silva MM, Welz B, Lepri FG, dos Santos WNL, et al. Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 2005; 20:1332. doi:10.1039/b508099a.
- [161] Lepri FG, Welz B, Borges DLG, Silva AF, Vale MGR, Heitmann U. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* 2006; 558:195–200. doi: 10.1016/j.aca.2005.10.083.
- [162] Márquez N, Ysambertt F, De La Cruz C, Cruz CD La, Ma N. Three analytical methods to isolate and characterize vanadium and nickel porphyrins from heavy crude oil. *Analytica Chimica Acta* 1999; 395:343–9. doi:10.1016/S0003-2670(99)00304-9.
- [163] Sugiyama I, Williams-Jones AEE. An approach to determining nickel, vanadium and other metal concentrations in crude oil. *Analytica Chimica Acta* 2018; 1002:18–25.



ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Microchemical Journal

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/microc](http://www.elsevier.com/locate/microc)



## Application of multivariate designs in the development of a method for vanadium determination in natural waters by HR-CS GF AAS after cloud-point extraction



Valdinei S. Souza<sup>a,c</sup>, Leonardo S.G. Teixeira<sup>a</sup>, Marcos A. Bezerra<sup>b,\*</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Campus Universitário de Ondina, 40170-115 Salvador, Bahia, Brazil

<sup>b</sup> Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, 45206-190 Jequié, Bahia, Brazil

<sup>c</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Campus de Santa Inês, 45320-000 Santa Inês, Bahia, Brazil

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 14 June 2016

Accepted 28 June 2016

Available online 12 July 2016

#### Keywords:

Vanadium

Cloud point extraction

HR-CS GF AAS

Natural waters

Multivariate optimization

### ABSTRACT

A method for trace vanadium determination in natural waters was developed using multivariate approaches (two-level fractional factorial, Doehlert and constrained mixture designs). The preconcentration method was based on the cloud point extraction of vanadium after its complexation with 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-(diethylamino)-phenol (5-Br-PADAP), separation of a micellar phase on the cloud point of the non-ionic surfactant polyethylene glycol tert-octylphenyl ether (Triton X-114) and subsequent determination using high resolution continuous source graphite furnace atomic absorption spectrometry (HR-CS GF AAS). The developed method presented limits of detection and quantification of 0.13 and 0.42  $\mu\text{g L}^{-1}$  respectively, an enrichment factor of 13.3-fold and precision expressed as a repeatability (% RSD,  $n = 10$ ,  $2 \mu\text{g L}^{-1}$ ) of 2.5%. Analysis of a certified reference material (Trace elements water, NIST 1643e) and spike tests with recoveries between 84% and 123% showed that the proposed method presents adequate accuracy. The proposed method was applied in the analysis of natural waters collected in an area with naturally occurring vanadium (Maracás, Bahia, Brazil) and groundwater collected from artesian wells located at gas stations.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.



Applied Spectroscopy Reviews



ISSN: 0570-4928 (Print) 1520-569X (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/loi/laps20>

## Analytical strategies for spectrometric determination of vanadium in samples of interest in the petroleum industry

Valdinei Santos de Souza, Leonardo Sena Gomes Teixeira, Joaly Sthefane, Santos Oliveira Lima, Uillian Mozart Ferreira da Mata Cerqueira, Olivia Maria Cardoso de Oliveira, Antonio Fernando de Souza Queiroz & Marcos Almeida Bezerra

To cite this article: Valdinei Santos de Souza, Leonardo Sena Gomes Teixeira, Joaly Sthefane, Santos Oliveira Lima, Uillian Mozart Ferreira da Mata Cerqueira, Olivia Maria Cardoso de Oliveira, Antonio Fernando de Souza Queiroz & Marcos Almeida Bezerra (2019): Analytical strategies for spectrometric determination of vanadium in samples of interest in the petroleum industry, Applied Spectroscopy Reviews, DOI: [10.1080/05704928.2018.1542600](https://doi.org/10.1080/05704928.2018.1542600)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/05704928.2018.1542600>



Published online: 14 Jan 2019.



Submit your article to this journal [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



Applied Spectroscopy Reviews



ISSN: 0570-4928 (Print) 1520-569X (Online) Journal homepage: <http://www.tandfonline.com/loi/laps20>

## Applications of emulsified systems in elemental analysis by spectroanalytical techniques

Gisseli Souza Valasques, Ana Maria Pinto dos Santos, Leonardo Sena Gomes Teixeira, Uillian Mozart Ferreira da Mata Cerqueira, Valdinei Santos de Souza & Marcos Almeida Bezerra

**To cite this article:** Gisseli Souza Valasques, Ana Maria Pinto dos Santos, Leonardo Sena Gomes Teixeira, Uillian Mozart Ferreira da Mata Cerqueira, Valdinei Santos de Souza & Marcos Almeida Bezerra (2017): Applications of emulsified systems in elemental analysis by spectroanalytical techniques, Applied Spectroscopy Reviews, DOI: [10.1080/05704928.2017.1294599](https://doi.org/10.1080/05704928.2017.1294599)

**To link to this article:** <http://dx.doi.org/10.1080/05704928.2017.1294599>



Accepted author version posted online: 15 Feb 2017.



[Submit your article to this journal](#)



Article views: 21



[View related articles](#)



[View Crossmark data](#)



Full Length Article

Determination of total contents and volatile and non-volatile fractions of nickel and vanadium in gasohol by graphite furnace atomic absorption spectrometry after extraction induced by emulsion-breaking



Valdinei S. Souza<sup>a,b,\*</sup>, Leonardo S.G. Teixeira<sup>a,c</sup>, Maria Graças A. Korn<sup>a,c</sup>,  
Uillian M.F.M. Cerqueira<sup>d</sup>, Marcos A. Bezerra<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Departamento de Química Analítica, Campus Universitário de Ondina, 40170-115 Salvador, Bahia, Brazil

<sup>b</sup> Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Baiano, Campus de Santa Inês, 45320-000 Santa Inês, Bahia, Brazil

<sup>c</sup> INCT de Energia e Ambiente – Universidade Federal da Bahia, Instituto de Química, Campus Universitário de Ondina, 40170-115, Salvador, Bahia, Brazil

<sup>d</sup> Universidade Estadual do Sudoeste da Bahia, Laboratório de Química Analítica, 45206-190 Jequié, Bahia, Brazil

ARTICLE INFO

**Keywords:**  
Gasohol  
Vanadium  
Nickel  
Speciation  
Extraction induced by emulsion breaking  
GF AAS

ABSTRACT

The determination of the total contents and volatile and non-volatile fractions of nickel and vanadium in gasohol by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) after extraction induced by emulsion-breaking (EIEB) is proposed. In the extraction procedure, a 0.5 mL aliquot of 6% (v/v) Triton X-114 solution diluted in 10% (v/v) HNO<sub>3</sub> was added to 5.0 mL of a gasohol sample. The system was subjected to an ultrasonic bath for 10 min. The emulsion formed was broken at 90 °C, and the hydroalcoholic phase was collected for analysis. The determination of the total contents and non-volatile and volatile (by difference) fractions of nickel and vanadium was carried out by assessing the differences in the thermal behavior of the species during the pyrolysis step. Because the extracted phase was less complex than the original matrix, it was possible to use pyrolysis temperatures at 300 and 200 °C, in the presence of Pd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, to determine the total contents of V and Ni, respectively. The thermostable (non-volatile) fractions were determined without the use of a modifier at higher pyrolysis temperatures (1700 and 1500 °C for V and Ni, respectively). For vanadium, the limits of detection, precision (% RSD, n = 8, 10 µg L<sup>-1</sup>) and values for the recovery test were 1.1 and 0.42 µg L<sup>-1</sup>, 5.8 and 3.4% and 96–108 and 100–108% for the total content and non-volatile fraction, respectively. For the nickel, the limits of detection, precision (% RSD, n = 8, 10 µg L<sup>-1</sup>) and values for the recovery test were 3.5 and 1.7 µg L<sup>-1</sup>, 9.6 and 2.0%, and 86–101 and 91–109% for the total content and non-volatile fraction, respectively. Enrichment factors between 2.5 and 5.0 times were found for both metals. This method was applied to the determination of the total contents (3.70–31.98 and 15.71–126.1 µg L<sup>-1</sup>), non-volatile fractions (2.16–14.33 and 2.00–10.99 µg L<sup>-1</sup>) and volatile fractions (1.54–20.54 and 13.71–115.1 µg L<sup>-1</sup>) of vanadium and nickel, respectively, in gasohol samples.