

1 Introdução

O petróleo e seus derivados fornecem uma parcela substancial das necessidades de energia na sociedade moderna, além de serem materiais de partida para a manufatura de uma grande variedade de produtos químicos e polímeros.

Desde o início da atividade petrolífera até hoje, grandes esforços na área de exploração e produção têm sido feitos pelos principais produtores de petróleo. No Brasil, a produção de petróleo desde os anos 70 teve um grande impulso, levando-o aos 20 primeiros produtores mundiais. Hoje, a atuação internacional da Petrobrás, através da Braspetro, promove o desenvolvimento de pesquisas, além de projetos realizados em parceria com países da América Latina e da África.

Devido à importância do petróleo e seus derivados, diversos estudos em relação às suas propriedades físicas e químicas e à influência destas em suas características, têm sido realizados. Por ser o petróleo composto basicamente de substâncias orgânicas, menor atenção tem sido dada aos seus componentes inorgânicos ou metálicos. Entretanto, alguns metais podem estar presentes em concentrações significativas, em contraposição ao fato de que apenas baixas concentrações destes metais podem ser toleradas antes, por exemplo, que a estabilidade de um combustível seja degradada a uma extensão indesejável. Mais ainda, a determinação de metais neste tipo de amostra apresenta-se como um problema relevante, devido à instabilidade de suas soluções em meio orgânico.

Neste quadro, surgem as microemulsões como uma alternativa para a estabilização de traços metálicos, visando sua posterior determinação nos derivados de petróleo. Assim, o objetivo do presente trabalho é investigar a estabilização de traços de Ni e Pb em diferentes meios orgânicos, utilizando sistemas de três componentes (microemulsão), estudando a influência da composição da microemulsão na resposta analítica, além da otimização do

programa de temperatura para uma adequada calibração, visando a determinação destes elementos em frações de petróleo.

1.1. O petróleo

1.1.1. Considerações gerais

O início sustentado do processo de prospecção e produção de petróleo, e sua conseqüente afirmação como um produto para a sociedade moderna, data de 1859 nos Estados Unidos. Naquele ano, foi iniciada sua exploração comercial, logo após a célebre descoberta do E. Drake, em Tittusville, Pensilvânia, com um poço de apenas 21 metros de profundidade, perfurado com um sistema de percussão movido a vapor, que produziu 2m³/dia de óleo.

No Brasil, a produção do petróleo começou em 1858, quando o Marquês de Olinda assinou o Decreto nº 2.266, concedendo a José Barros Pimentel o direito de extrair mineral betuminoso para fabricação de querosene, em terrenos situados às margens do Rio Macau, na então província da Bahia¹. A partir de 1953, foi instituído o monopólio estatal do petróleo com a criação da Petrobrás, que deu partida decisiva nas pesquisas do petróleo brasileiro. A produção de petróleo no Brasil cresceu de 750 m³/dia, na época da criação da Petrobrás, para mais de 182000m³/dia, no final dos anos 90, graças aos contínuos avanços tecnológicos de prospecção, perfuração e produção na plataforma continental. Na figura 1 mostra-se a produção de óleo da Petrobrás durante os últimos seis anos, assim como a projeção até 2007.

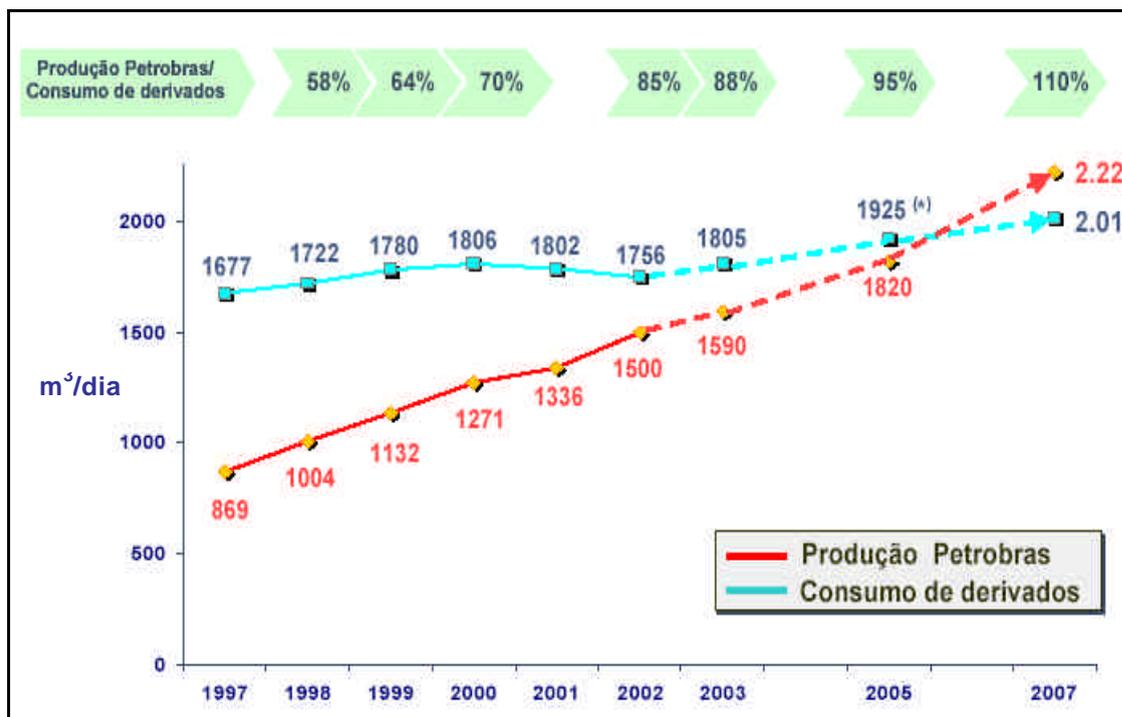


Figura 1 - Produção de óleo da Petrobrás x Demanda Nacional.

1.1.2. Classificação e composição

O petróleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos que, associada a pequenas quantidades de nitrogênio, enxofre e oxigênio, se encontra sob forma gasosa, líquida ou sólida, em fraturas, em geral de rochas sedimentares. Nos depósitos encontram-se também água salgada e uma mistura de gases responsáveis pela pressão que provoca a ascensão do petróleo através de poços perfurados. O petróleo líquido é também chamado óleo cru, para distingui-lo do óleo refinado, produto comercial mais importante. O gás de petróleo (gás natural) é uma mistura de hidrocarbonetos leves, enquanto as formas semi-sólidas são compostas de hidrocarbonetos pesados^{2, 3}. A composição elementar típica de um óleo bruto e de um gás é mostrada na tabela 1.

Tabela 1 - Composição química do óleo bruto e do gás natural

Elemento	Óleo bruto	Gás natural
carbono	84 – 87%	65 – 80%
hidrogênio	11 – 14%	1 – 25%
enxofre	0,06 – 2%	0 - 0,02 %
nitrogênio	0,1 – 2%	1 – 15%
oxigênio	0,1 – 2%	0%

Os elementos mais importantes no óleo bruto e no gás natural são carbono e hidrogênio. Em condições ambientes de temperatura e pressão, qualquer molécula de hidrocarboneto que tenha 1, 2, 3, ou 4 átomos de carbono se encontra em fase gasosa. Assim, o gás natural é composto de uma mistura de quatro tipos de moléculas de hidrocarbonetos de cadeia curta. Os hidrocarbonetos que tenham cinco átomos de carbono ou mais se encontram líquidos.

O óleo bruto é uma mistura de mais de cem moléculas de hidrocarbonetos, que tem um número de átomos de carbono na cadeia entre 5 a mais de 60. As moléculas de hidrocarbonetos no óleo bruto podem formar cadeias lineares, ramificadas ou cíclicas³. A tabela 2 apresenta as séries de hidrocarbonetos contidas no óleo bruto, enquanto a tabela 3 mostra a composição típica do gás natural. As principais classes químicas que constituem o óleo bruto são as parafinas, os naftenos, os compostos aromáticos e as resinas, sendo que a porcentagem relativa a cada espécie química varia de óleo em óleo, controlando assim as propriedades físicas e químicas de cada uma delas. As parafinas estão compostas por hidrocarbonetos alifáticos lineares ou ramificados de 6 a mais de 40 átomos de carbono; os naftenos agrupam hidrocarbonetos policíclicos de 2 a

5 núcleos de cicloexano; as substâncias aromáticas agrupam hidrocarbonetos com 1 ou mais anéis benzênicos (geralmente 5 ciclos no máximo), até mais de 30 átomos de carbono que, junto com os naftenos e as parafinas, representam mais de 70% da composição do óleo; as resinas incluem as moléculas polares que contêm nitrogênio, enxofre e oxigênio, intra ou extracíclicos, sendo que as resinas contêm substâncias semi-sólidas, chamadas asfaltenos. que incluem tudo o que não é hidrocarbonetos.

Tabela 2 - Classes de hidrocarbonetos presentes no óleo cru^{2,3}

	Porcentagem em massa (%)	Faixa de porcentagem (%)
parafinas	30	15 – 60
naftenos	49	30 – 60
substâncias aromáticas	15	3 – 30
asfaltenos	6	resto

Tabela 3 - Porcentagens de hidrocarbonetos no gás natural^{2,3}

Gás	Porcentagem (%)
metano	70 – 98
etano	1 – 10
propano	desde traços até 5%
butano	desde traços até 2%

Os óleos combustíveis, lubrificantes e a gasolina são os derivados do petróleo com maior relevância. A gasolina é um dos produtos refinados mais simples e de maior demanda, visto que uma parte considerável dos transportes e de muitas indústrias a utilizam como combustível; é composta de moléculas curtas de 5 - 10 átomos de carbono^{1, 2, 3}.

O termo genérico nafta é aplicado a numerosos produtos, os quais consistem, essencialmente de uma mistura de hidrocarbonetos sendo que estes são predominantemente, parafínicos e naftênicos e contém não mais de 40% de hidrocarbonetos alquilaromáticos. A composição das naftas de petróleo disponíveis comercialmente apresenta grande variação, dependendo da faixa de destilação e do tipo de petróleo a ser refinado.

Segundo Synchra⁴, o querosene é uma mistura complexa de hidrocarbonetos (parafínicos, olefínicos, naftênicos e aromáticos, dependendo do tipo de querosene) destilados entre 130°C e 280°C, consistindo de substâncias na faixa de C₁₂ a C₁₈, aproximadamente. Os constituintes menores, não hidrocarbonetos, consistem de substâncias de S, N e O e, ainda, de uma mistura de traços de matéria particulada e água como contaminantes.

O querosene para aviação é produzido através do fracionamento do petróleo pela destilação à pressão atmosférica, seguido de tratamentos e acabamentos que conferem ao produto a qualidade adequada ao seu bom desempenho. A faixa de destilação é entre 150°C e 300°C, sendo adequado à geração de energia por combustão em motores de aeronaves turbinados a gás.

O óleo diesel, combustível derivado do petróleo, constituído basicamente por hidrocarbonetos, é um derivado formado principalmente por átomos de carbono, hidrogênio e em baixas concentrações por enxofre. É um produto inflamável, medianamente tóxico, volátil, límpido, isento de material em suspensão e com odor forte e característico. O óleo diesel é utilizado em motores de combustão interna e ignição por compressão (motores do ciclo diesel) empregados nas mais diversas aplicações, tais como automóveis, furgões, ônibus, caminhões, pequenas embarcações marítimas, máquinas de grande porte, locomotivas, navios e aplicações estacionárias (geradores elétricos, por exemplo). Geralmente é classificado em: diesel 1 (C₈-C₁₉),

relativamente menos volátil quando comparado a outros tipos de diesel, usado em motores de alta velocidade; diesel 2 (C_9 - C_{21}), que é menos volátil, também utilizado em motores de alta velocidade e o diesel 4 (C_{25} a mais), que é o diesel mais viscoso e o menos volátil, originado de uma mistura de destilados e resíduos pesados de diesel⁴.

Outra classe de produto de petróleo é a dos óleos lubrificantes, que são constituídos de um óleo e de alguns aditivos. Os óleos adequados para função de lubrificantes geralmente são óleos sintéticos, ou minerais, que substituíram os óleos animais e vegetais. As substâncias conhecidas como aditivos são substâncias organometálicas como dietilcarbamatos e sulfonatos, que possuem funções diversas, tais como antioxidantes, dispersantes, inibidores de corrosão, agentes emulsificantes e antiespumantes.

A porcentagem média de cada fração presente no óleo é mostrada na tabela 4.

Tabela 4 - Porcentagem média de cada fração do óleo produzido na refinaria

Fração	Porcentagem (%)
gasolina	46
óleo combustível	27
querosene para aviação (QAV)	10
coque	5
gases liquefeitos	4
asfaltenos	3
lubrificantes	1
querosene	1

1.2. Traços metálicos em derivados de petróleo

Os metais são microconstituintes, geralmente ligados às resinas sob a forma de complexos heteronucleares (como as porfirinas), ou de maneira dispersa em argila ou dissolvidos na fase aquosa associada ao óleo bruto (água de formação e/ou de produção)⁴.

Embora o petróleo consista predominantemente de hidrocarbonetos, um grande número de elementos metálicos tem sido encontrado nele e em seus produtos. Somente uma fração dos metais encontrados nos destilados provém do petróleo, sendo que uma porção substancial é introduzida durante o processo de produção (contaminação pelas paredes da torre de destilação, por exemplo), estocagem e manuseio^{4,5}. Com o intuito de evitar o envenenamento de catalisadores durante o hidrocessamento de combustíveis, os óleos devem ser purificados com relação aos metais. A tabela 5 apresenta as faixas de concentração de alguns metais encontrados em três frações destiladas.

Tabela 5 - Metais traço ($\mu\text{g.mL}^{-1}$) em combustíveis destilados⁶

Combustível	V ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Pb ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)	Cu ($\mu\text{g.mL}^{-1}$)
querosene	< 0,0 – 3,0	0,0 – 3,0	0,0 – 4,0
QAV	< 0,01 – 0,05	< 0,05 – 2,0	< 0,01 – 0,1
óleo diesel	< 0,01 – 0,5	< 0,01 – 5,0	< 0,01 – 1,0

Algumas das substâncias presentes em querosene, tais como pirróis, mercaptanas e ácidos naftênicos, agem como iniciadores de reações de oxidação. Estes compostos reagem com metais (Cu, Fe, Pb, Zn, etc) permitindo sua solubilização sob a forma de sais orgânicos, o que facilita a ação catalisadora dos metais nas reações de oxidação, principalmente a altas temperaturas⁴.

São vários os elementos de interesse na análise de combustíveis refinados, estando entre eles o Cu, Fe, Ni, Zn⁷. Normalmente, no refino do petróleo, os traços metálicos não deveriam estar presentes; no entanto, alguns podem ser propositalmente adicionados como catalisadores, anticorrosivos ou dispersantes, como é o caso dos derivados de Pb, Ba, Ca e outros metais^{7, 8}. Sabe-se que alguns metais catalisam reações oxidativas em misturas de hidrocarbonetos, degradando sua estabilidade térmica e prejudicando seu uso como combustível. Apenas baixas concentrações destes metais podem ser toleradas, antes que a estabilidade do combustível seja degradada a uma extensão indesejável⁴. Finalmente, os metais cuja presença não está ligada a nenhuma das formas mencionadas aos aditivos podem ter sua origem durante o uso, seja na contaminação por recipientes, pelo ar ou pelos líquidos refrigerantes usados nas máquinas; freqüentemente, estão presentes como partículas metálicas, causando incrustações indesejáveis⁷.

Especial atenção foi dada para a determinação de Pb em gasolina, tendo em vista a utilização de derivados orgânicos (como o tetraetil e o tetrametil-chumbo), que eram geralmente adicionados à gasolina como agentes antidetonantes⁸. Inclusive, o conteúdo do chumbo em óleos lubrificantes (usado junto com outros metais) tornou-se um indicador das condições do motor. O chumbo também é considerado como uma fonte de desestabilização de produtos derivados do petróleo durante a estocagem, causando corrosão das caldeiras do óleo residual⁹. Contudo, compostos de Pb, são tóxicos, contribuindo para o aumento da poluição atmosférica, o que motivou sua substituição por outros aditivos. Outro problema importante relacionado a Pb, Ni e V é o envenenamento dos catalisadores utilizados no processamento do óleo bruto, tendo em vista a desativação dos metais nobres (principalmente o paládio), componentes ativos dos catalisadores. Durante a destilação do óleo bruto, o chumbo é concentrado nas frações pesadas e nos resíduos⁴.

Geralmente, os metais cuja presença não está ligada aos aditivos utilizados, têm sua origem na contaminação pelos recipientes de estocagem ou transporte, pelo ar e também pelos líquidos congelantes usados nas máquinas. Como consequência, metais como Cu, Fe, Ni e Pb terminam por dificultar a estocagem dos produtos, potencializando reações indesejáveis, causando a formação de goma e grumos no interior do recipiente, além de atuarem como contaminantes catalisadores. É importante observar que a quantidade de metais

pesados nos produtos de petróleo serve para avaliação do quanto desses elementos será lançado na atmosfera pelo seu uso como combustível. Tais efeitos podem ser bastante danosos aos seres vivos, incluso aos seres humanos.

1.3.

Determinação de elementos traços em produtos derivados de petróleo por espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (AAS) tornou-se o método de rotina mais utilizado para a determinação quantitativa de traços metálicos em produtos de petróleo^{8,10}. A AAS apresenta características vantajosas, como versatilidade com relação ao número de elementos e matrizes aos quais se aplica, boa faixa dinâmica, possibilidade para análise direta de amostras de líquidos orgânicos, sensibilidade adequada e disponibilidade de equipamentos de custo relativamente baixo. Entretanto, o alto conteúdo orgânico e viscosidade das matrizes associadas ao petróleo dificultam as determinações devido à complexidade da matriz. No entanto, estas dificuldades podem ser resolvidas pela mineralização da amostra e a análise em meio aquoso. Porém, este procedimento implica na necessidade de um considerável pré-tratamento da amostra, incrementando os riscos de contaminação e perda do analito¹¹.

1.3.1.

Espectrometria de absorção atômica com chama (FAAS)

FAAS é uma técnica muito aplicada, apesar de que a introdução direta dos produtos de petróleo possa causar chamas excessivamente redutoras e instáveis¹². Apesar do alto conteúdo orgânico e da viscosidade variável deste tipo de amostras, esta técnica tem sido muito aplicada na análise destes produtos, apesar de que estas dificuldades possam fazer as determinações difíceis e inexatas^{13, 14}. Isto implica na necessidade de diluição com um solvente orgânico adequado ou de um pré-tratamento que consiste, geralmente, na mineralização da amostra, como já citado, ou na formação de emulsões. Seja como for, esta técnica tem sido a preferida para a análise de produtos de petróleo por causa da sua seletividade, simplicidade do procedimento instrumental e do baixo custo do equipamento. Os métodos de chama são

particularmente válidos na indústria petrolífera, visto que permitem que os produtos de petróleo em sistemas de solventes orgânicos sejam analisados diretamente, apesar dos benefícios serem parcialmente neutralizados pelas várias dificuldades encontradas¹³.

1.3.2.

Espectrometria de absorção atômica por forno de grafite (GFAAS)

GFAAS é considerada uma técnica bastante sensível para a determinação de elementos traço, com limites de detecção para diversos elementos, na faixa do sub-ng.mL⁻¹. Esta característica está relacionada a eficiência do transporte (90-100%) e ao longo tempo de residência dos analitos no volume de observação (0,1 - 0,5 s). Soma-se, ainda, a vantagem de utilizar pequenos volumes de amostras (5 a 100 µL). No presente, as principais restrições da técnica de GFAAS são a dificuldade de análises multielementares e ciclo por amostra relativamente longo, 1 a 2 minutos para seu ciclo completo. Análises multielementares já podem ser realizadas com equipamentos mais recentes, mais caros, embora limitadas pelo número de elementos simultaneamente determináveis (de 6 a 8, nos modelos atuais). De qualquer modo, persistem os programas de temperaturas razoavelmente longos, responsáveis maiores pelo tempo de análise. Porém, a GFAAS permite a introdução de amostras com um pré-tratamento mínimo e, nesse sentido, ela permanece insuperável na análise de traços. No caso da análise de frações de petróleo, as baixas viscosidades e tensão superficial das amostras podem dificultar a introdução da amostra e obstaculizar a eficiência do amostrador automático. Hulanicki e Bulska¹⁵ estudaram o efeito de solventes orgânicos na atomização de Cu, Ni e Pb, observando que solventes contendo halogênio podem influenciar no processo de atomização, através da formação de derivados ativos de grafite-halogênio que podem interagir com o analito, ou através da formação de halogênios voláteis. Mostraram que as diferentes viscosidades, densidades, tensões superficiais dos solventes influenciam na amostragem e nas etapas de injeção do procedimento, sendo que a influência negativa das propriedades físicas do solvente orgânico pode ser compensada pela injeção da amostra em um forno pré-aquecido. Na prática, os solventes orgânicos penetram profundamente no grafite e sua eliminação requer altas temperaturas (pelo menos 1200°C) e uma longa etapa de pré-aquecimento (30 - 40 s). A absorção

de fundo depende da natureza do solvente: aqueles que contêm um anel benzênico, como xileno e tolueno, produzem uma considerável absorção, em comparação com metilisobutil cetona (MIBK). Estas diferenças são mais óbvias para o caso dos elementos facilmente volatilizáveis, como Cd e Pb, mas também para outros, como Ni, Co, Fe e Cu^{16, 17}.

1.3.2.1. Modificadores químicos

Quando se usa a técnica de GFAAS é necessário obter as melhores condições de operação que levam à otimização dos diversos processos químicos e físicos que ocorrem no atomizador, essas condições são conhecidas como condições STPF e são recomendadas para GFAAS, propostas inicialmente por Slavin et al¹⁸.

Os modificadores químicos são definidos de acordo com as recomendações da IUPAC com o objetivo de influenciar os processos que ocorrem no atomizador. Reagentes chamados modificador químicos podem ser adicionados, ajudando a reter o analito a temperaturas mais altas durante a pirólise com a finalidade de remover concomitantes indesejáveis ou melhorar a atomização¹⁹.

A mistura nitrato de paládio com nitrato de magnésio (Pd-Mg) como modificador foi proposta por Schlemmer et Welz²⁰. Welz et al²¹ investigaram 21 elementos que podem ser estabilizados com este modificador. A grande vantagem do uso do Pd-Mg é de ser considerado como “modificador universal” pois um único modificador pode ser usado para a maioria dos elementos e é amplamente aplicável para uma variedade de matrizes. Uma das limitações de usar o Pd-Mg é a sua alta força de estabilização que requer altas temperaturas de atomização, as quais resultam em altos valores de massa característica para alguns elementos devido ao aumento da perda do analito por difusão.

Com a forma alternativa do uso de modificadores químicos deve-se citar os modificadores permanentes que se encontram presentes no tubo de grafite como um revestimento artificial. Esse revestimento pode ser formado pela pulverização catódica, pela introdução da solução modificadora dentro do tubo

ou plataforma de L'vov pela impregnação do tubo ou plataforma com a solução modificadora seguida de um tratamento térmico do tubo, ou ainda pela eletrodeposição²². As vantagens atribuídas ao uso de modificadores permanentes são: simplicidade, mais barato, menor tempo para a determinação por GFAAS e menores problemas de contaminação.

Atualmente, compostos de metais do grupo da platina (PGMs) parecem ser os modificadores químicos permanentes mais eficazes^{23,24} a principal característica destes é de serem inertes em relação às soluções oxidante, ácida e alcalina. Quando os PGMs são transformados em óxidos, haletos e outros sais, esses compostos são geralmente estáveis sob condições normais²⁵.

O número de modificadores permanentes em potencial está confinado a aproximadamente 15-16 elementos: os metais nobres de alto ponto de fusão (Ir, Pd, Pt, Rh, Ru) e os elementos que formam carbetos (Mo, Nb, Re, Ta, Ti, V, W, Zr, Hf, B, Si). Os outros carbetos de Ce, La, Sc e Y e os lantanóides são impraticáveis devido à hidrólise que ocorre pela água ou ácidos diluídos, com injeções posteriores das soluções da amostra, resultando na corrosão da superfície do tubo, desfolhando a cobertura pirolítica do grafite, com variação da sensibilidade, precisão ruim e outros efeitos adversos.

1.4. Preparo de amostra

1.4.1. Análise direta

A análise direta é aqui entendida como a simples diluição da amostra com um solvente orgânico adequado à sua natureza e aos padrões orgânicos utilizados para sua calibração. A leitura da solução assim diluída é realizada tanto pela técnica da chama quanto pela técnica do forno de grafite.

Com relação a FAAS, Robinson²⁶ determinou Pb na forma de tetraetil chumbo em amostras de gasolina diluídas com iso-octano, usando um queimador de injeção direta e chama oxigênio/hidrogênio, sendo os resultados comparáveis aos obtidos por fluorescência de raios X e fotometria de chama.

Na determinação direta de Ni e V, a exatidão foi afetada pela diversidade dos combustíveis, com diferentes composições de matriz. Estas interferências podem estar relacionadas à eficiência da nebulização. Alguns autores^{27, 28} também testaram a determinação direta na chama de metais em amostras de petróleo, diluindo-o com diferentes solventes; dentre estes, o p-xileno foi aquele que apresentou os melhores resultados.

A respeito da análise direta com GFAAS, a determinação de Ni e V em derivados de petróleo foi largamente estudada por vários autores^{29, 30, 31}. Kashiki et al³² determinaram Pb em gasolina após a adição de iodo à amostra, seguindo-se sua diluição com MIBK e a aspiração na chama. No caso de amostras com baixas concentrações de Pb, foi utilizado o forno de grafite, apresentando um significativo aumento de sensibilidade e, tal como na chama, uma mesma resposta, após a adição do iodo foi observada, para diferentes alquil derivados de Pb. Já Bye et al³³ compararam as técnicas de chama e do forno de grafite na determinação de produtos alquilados de Pb em óleo combustível. Em ambas as técnicas, as amostras foram previamente diluídas com MIBK. Embora o forno de grafite tenha a vantagem de ser mais sensível do que a chama em duas ordens de grandeza, os resultados encontrados foram concordantes.

1.4.2. Mineralização

A análise feita após mineralização da amostra elimina completamente o problema da forma em que o elemento de interesse se encontra, visto que todos os derivados organometálicos são levados à forma inorgânica. Este procedimento, apesar de ser bastante utilizado, tem como principais desvantagens o longo tempo que é gasto, os riscos de contaminação e as perdas associadas. A determinação instrumental pode ser feita com qualquer das técnicas de absorção atômica e a vantagem é possibilitar o uso de soluções analíticas aquosas. Brown et al³⁴ sugeriram uma alternativa intermediária ao procedimento de digestão completa da amostra, que consiste na lixiviação ou extração ácida com ácido fluorídrico e água régia em banho de ultra-som, a 65°C. Tuell et al³⁵ trataram a amostra com ácido fluorídrico, clorídrico e nítrico na razão 2:3:3. Bellido-Milla et al³⁶, propuseram um novo

tratamento baseado, na mineralização parcial em reatores fechados, assistida por microondas, para a determinação de Fe, Cu e Pb em óleos lubrificantes por FAAS. Já em outros métodos, a amostra é mineralizada com ácido sulfúrico concentrado³⁷.

1.4.3. Emulsões

As emulsões são sistemas heterogêneos que precisam de um trabalho mecânico para se formar e são mecânica e termodinamicamente instáveis. São formadas através da mistura de duas substâncias imiscíveis homogeneizadas por um agente emulsificante. São classificadas de acordo com a natureza da fase dispersa e do meio de dispersão. Se o líquido disperso é apolar e o meio é polar, são chamadas óleo em água (O/W) e no caso da fase dispersa ser polar e o meio dispersante ser apolar, as emulsões serão nomeadas água em óleo (W/O)³⁸. Ainda na classificação, pode-se dividir as emulsões como diluídas, concentradas e altamente concentradas. As emulsões, independentemente do tipo, são sistemas heterogêneos devido ao excesso de energia livre na interface. Sua estabilidade depende da velocidade de separação de suas fases e do tempo de vida de suas gotas.

O uso das emulsões é outro procedimento que tem sido proposto para realizar a análise de amostras líquidas orgânicas. Ele permite a análise praticamente direta das amostras e o uso de soluções inorgânicas aquosas para o preparo das soluções analíticas; é rápido, simples e exato, sendo aplicado na determinação de vários elementos metálicos em produtos de petróleo, como gasolina e óleos lubrificantes³⁹. No entanto, o alto conteúdo orgânico ainda produz altos níveis de ruído e flutuações no sinal analítico na chama, reduzindo o limite de detecção da determinação.

Em uma emulsão, o óleo é incorporado à fase aquosa e pode ser diretamente introduzido dentro do queimador. Quando o óleo é uniformemente disperso na fase aquosa, a amostra se comporta similarmente a uma solução aquosa. Assim, é possível usar padrões inorgânicos solúveis em água para preparar as curvas analíticas, minimizando o tempo e o custo da análise.

Para o sucesso do procedimento, a escolha do surfactante, assim como a otimização da quantidade de óleo presente na amostra, são fatores importantes, visto que suspensões com conteúdo de óleo excessivamente alto podem produzir baixos sinais analíticos, provavelmente pelo incremento da viscosidade nas emulsões, afetando a eficiência na introdução da amostra⁴⁰. Alguns trabalhos^{38, 41}, mostram que é possível conseguir, com o uso das emulsões, sensibilidade comparável àquela dos padrões aquosos para determinação de metais em produtos de petróleo, tais como a gasolina.

Assim, De la Guardia et al³⁹ desenvolveram um procedimento para a determinação de Fe em lubrificantes, baseado na análise por AAS de amostras e padrões na forma de emulsões, sendo estas tratadas com MIBK, seguido de adição de um agente emulsificante e água. Um pré-tratamento nas amostras com uma mistura de HF, HCl e HNO₃ foi necessário para a detecção do Fe na chama.

1.5.

A determinação de elementos traços em líquidos orgânicos a nível de ng.mL^{-1}

1.5.1.

A questão da estabilidade da amostra

A instabilidade de soluções de metais traço em líquidos orgânicos é um dos grandes problemas que dificulta sua determinação. Considera-se que este problema se relaciona à adsorção do derivado metálico nas paredes do recipiente e à existência de substâncias organometálicas muito voláteis.

Silva et al⁴² estudaram a estabilidade de Cu e Pb, na forma aquosa e de ciclohexanobutiratos, em amostras de querosene em sistema de três componentes constituídos por água + 1-propanol + amostra (óleo). Os resultados obtidos mostraram que a estabilidade é independente da forma do metal, proporcionando assim, maiores opções na escolha de espécies organometálicas para a calibração.

1.5.2.

Problemas específicos ao GFAAS

Karwoska et al⁴³ estudaram os efeitos de solvente halogenados na atomização do Fe por GFAAS, onde observaram que o decréscimo no sinal analítico é acentuado devido à volatilidade do cloreto ferroso e que o perfil do pulso de absorção é alterado, com o aparecimento de dois máximos de absorção. Segundo os autores, o halogênio penetra na estrutura do grafite, formando compostos carbono-halogênio, os quais modificam as condições de atomização para o analito em questão. Já, Hulanicki e Bulska⁴⁴ em outro estudo relativo à atomização do Cu, Ni e Pb, também observaram que os solventes halogenados podem influenciar no processo de atomização, através da formação dos derivados carbono-halogênio ou pela formação de haletos voláteis.

Para amostras de frações de petróleo, o metal a ser determinado pode estar presente como espécies organometálicas diversas, usualmente não conhecidas. Vários trabalhos têm relatado os efeitos no sinal analítico não só da forma química do analito, mas também da natureza do solvente orgânico.

Segundo Tserovsky e Arpadjan⁴⁵, não se encontraram diferenças significativas na forma do perfil temporal de absorção, das curvas de pirólise e das sensibilidades usando ligantes com diferentes átomos doadores. No entanto, as sensibilidades foram diferentes para diversos solventes e superfícies de atomização e mais baixas com relação à sensibilidade em solução aquosa.

Em GFAAS, problemas como penetração do solvente na parede do tubo poderão ser contornados com a introdução da amostra no forno pré-aquecido. Entretanto, líquidos orgânicos com alta taxa de evaporação apresentarão problemas, quando se utiliza um amostrador automático, visto que o tempo necessário para cada medida é considerável. Neste caso, as amostras deixadas no carrossel do amostrador irão se concentrando por evaporação do solvente, conduzindo a erros relativos em relação à leitura instrumental. Katskov⁴⁶, comparou a performance entre o THFA e THGA para determinação de Pb e Cd em soluções orgânicas encontrando uma melhor sensibilidade e precisão com o uso do THFA.

1.6. Microemulsões

Na literatura^{47, 48}, as microemulsões são definidas como dispersões líquidas transparentes de dois líquidos imiscíveis, separadas por moléculas anfífilas, que geralmente são surfactantes; formam-se espontaneamente, sendo mecânica e termodinamicamente estáveis⁴⁰. Quanto às suas propriedades físico-químicas, são transparentes ou translúcidas, de baixa viscosidade e homogêneas; possuem uma grande estabilidade, são miscíveis em óleo e água em determinadas concentrações e apresentam grande poder de solubilização de substâncias orgânicas e inorgânicas. Dependendo de sua composição, podem ser divididas em três tipos: óleo em água (O/W), água em óleo (W/O) e bicontínuas (figuras 2 e 3).

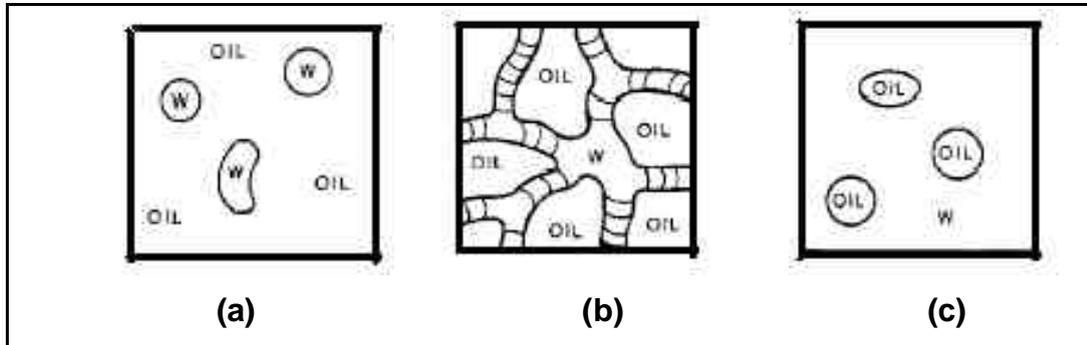


Figura 2 - Estrutura das microemulsões em função de sua composição: (a) sistema W/O (água em óleo) (b) sistema bicontínuo (c) sistema O/W (óleo em água).

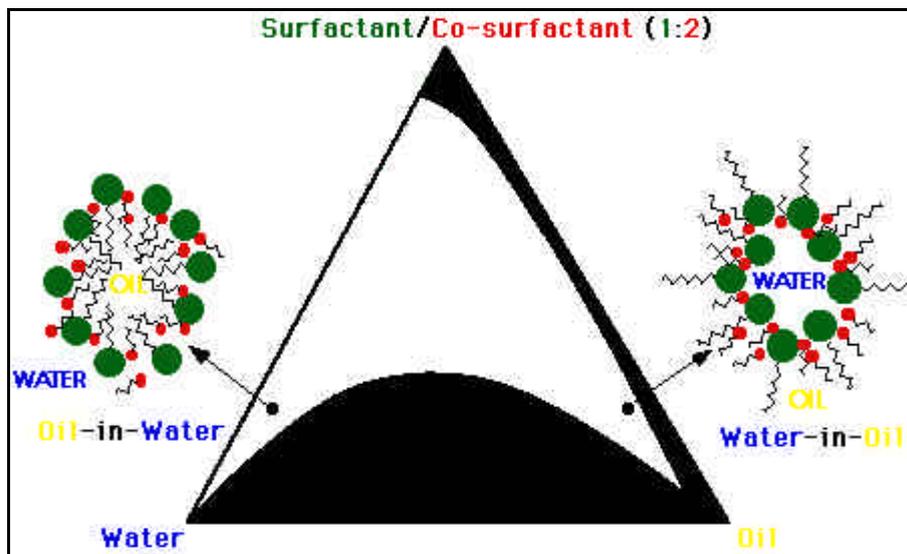


Figura 3 - Diagrama de fases de um sistema O/W e W/O.

Segundo algumas observações, o número de átomos de carbono é um fator determinante para a distribuição do álcool (co-surfactante) entre as pseudofases (óleo e água) e a interfase, sendo esta distribuição essencial para a formação das microemulsões.

A preparação de uma microemulsão adequada é de vital importância para o sucesso da análise. Fatores como natureza da fase contínua, tipo de microemulsão, e estrutura e solubilidade do surfactante devem ser rigorosamente considerados. Sistemas tipo O/W são mais frequentemente utilizados em AAS do que os do tipo W/O, o que provavelmente se deve ao fato do sistema O/W produzir um líquido com menor viscosidade, facilitando o transporte da amostra em distintas etapas do procedimento analítico, além de minimizar a possibilidade de alterações críticas da estequiometria da chama, quando for este o caso.

As diferentes técnicas da espectrometria de absorção atômica (chama, forno de grafite, vapor frio e geração de hidretos) adequam-se ao uso de microemulsões, conforme já citado neste trabalho^{49, 50, 51}. É importante ressaltar a possibilidade da aplicação de outros sistemas como o ICP-MS^{52,53}, espectrometria molecular UV-VIS⁵⁴, fluorimetria e conductimétrie⁵⁵. As microemulsões despertaram já o interesse em outros campos da química analítica como o dos métodos eletroquímicos⁵⁶, e da cromatografia líquida⁵⁷.