

## 3 Parte Experimental

### 3.1 Instrumentação

As medidas instrumentais foram realizadas em dois distintos espectrômetros de absorção atômica: um modelo 1100 (Perkin Elmer), equipado com atomizador de grafite HGA-300 (aquecimento longitudinal) acoplado a um amostrador automático AS-40, usado para as medidas de Pb; o outro, um Zeenit 60 (Analytik Jena), com aquecimento transversal, acoplado com um amostrador automático AS-52, usado para as medidas de Ni. A diferença no uso dos espectrômetros foi devido ao fato do Ni por ser um composto refratário precisar de uma uniformidade no aquecimento porém o uso do Zeenit 60. Já para o Pb, foi utilizado um programa prévio ao presente trabalho. O modelo 1100 utiliza um corretor deutério e o Zeenit um corretor Zeeman. Como fonte primária foram utilizadas lâmpadas de cátodo oco de Ni (VWR Scientific cat n° 58137-452, USA) e de Pb (Hamamatsu Photonics K.K cat n° I233-82NQ, Japan) utilizando os comprimentos de onda recomendados pelo fabricante. No caso do Pb, a linha utilizada foi de 283,3 nm visto que o proporciona um melhor LD do que para a linha 217 nm, além dos maiores efeitos de absorção de fundo que existem neste comprimento de onda<sup>58</sup>. Já para o Ni, o comprimento utilizado foi de 232 nm apesar de exibir uma curva analítica não linear (para altas concentrações), visto que as concentrações do analito a serem determinadas não eram muito altas ( $\mu\text{g.L}^{-1}$ )<sup>58</sup>. Foram usados tubos de grafite revestidos piroliticamente (Perkin Elmer B0070699), com plataformas de L'vov de grafite totalmente pirolíticas (Perkin Elmer B0109324) ou de tubos de contato integrado com plataformas PIN (Analytik Jena 407-152.023). As leituras foram sempre em absorvância integrada (área de pico), e os resultados apresentados foram a média de pelo menos três medidas.

### 3.2

#### Soluções, reagentes e materiais

- Soluções estoque de Ni e Pb (Merck, Darmstadt, Alemanha) em meio aquoso,  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ , obtidas por diluição de ampola Titrisol com água Mili Q, contendo  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v.
- Soluções estoque orgânicas de Ni  $5000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$  e Pb  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ , na forma de alquil aril sulfonato de níquel ou chumbo (Conostan, CONC 0110 e CONC0070, respectivamente) em óleo padrão. Utilizou-se, ainda, uma solução de ciclohexano butirato de chumbo (Merck, Darmstadt, Alemanha), Pb  $1000 \mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$ .
- Soluções analíticas de  $\text{Ni}_{\text{Conostan}}$ ,  $\text{Ni}_{\text{aq}}$ ,  $\text{Pb}_{\text{CHB}}$ ,  $\text{Pb}_{\text{Conostan}}$  e  $\text{Pb}_{\text{aq}}$ , preparadas por diluição conveniente das respectivas soluções estoque com o solvente adequado. As soluções analíticas aquosas dos metais usados foram preparadas a partir das respectivas soluções estoque diluídas adequadamente com  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v. A água utilizada foi purificada em sistema Mili Q.
- No preparo das microemulsões, foi usado o propan-1-ol P. A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil) como surfactante e os seguintes solventes orgânicos: n-hexano (99%); n-heptano (99%), n-octano, n-decano, n-hexadecano, iso-octano (2,2,4-trimetil pentano), bromofórmio, acetona e disulfeto de carbono, todos P.A. (Vetec).
- Solução modificadora, contendo  $20 \mu\text{g}$  de Pd e  $25 \mu\text{g}$  de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$  a cada  $10 \mu\text{L}$  depositados, em  $\text{HNO}_3$  0,2% v/v.
- Solução estoque de Ir  $5000 \text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$  ( $\text{IrCl}_2$ , Fluka Ag, Switzerland).
- Ácido nítrico P.A. (Vetec), ácido clorídrico P.A. (Vetec, Rio de Janeiro, Brasil), ácido sulfúrico fumegante (Vetec), triton X-100 (Merck, Darmstadt, Alemanha).
- Cloreto de tricaprilamônio (aliquat 336, Aldrich Chemical, Steihein, Alemanha).
- Amostras de gasolina e diesel de diversas procedências, adquiridas em diferentes postos de combustível.

- Recipientes de polietileno para os amostradores automáticos.
- Tubos Sarstedt (Alemanha) de 15 e 50 mL, de polietileno, fundo cônico e tampa de rosca.

### 3.3 Procedimentos

#### 3.3.1 Estudo de estabilidade das soluções

Soluções de trabalho de  $\text{Ni}_{\text{Conostan}}$ ,  $\text{Pb}_{\text{Conostan}}$  e  $\text{Pb}_{\text{CHB}}$  de  $100 \mu\text{g.kg}^{-1}$  foram preparadas por diluição simples das soluções estoque nos seguintes meios: n-hexano, n-heptano, n-octano, n-decano, n-hexadecano, iso-octano, tolueno, n-octano + acetona (99+1, v/v), n-octano + bromofórmio (99+1, v/v), n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). Essas soluções foram sempre avolumadas a 10 mL em frascos de polietileno de fundo cônico e tampa de rosca Sarstedt, de 15 mL. Cada uma destas soluções foi analisada por leituras sucessivas, em intervalos de 20 minutos ou mais, utilizando os programas de temperatura mostrados nas tabelas 6 e 7.

#### 3.3.2 Estudo da estabilidade com microemulsões

As microemulsões foram preparadas pela mistura do líquido orgânico (3,3 mL), 1-propanol (6,5 mL),  $\text{HNO}_3$  (50% v/v; 0,1 mL) e soluções analíticas de Ni e Pb (Conostan) ( $10 \mu\text{g.g}^{-1}$ ; 0,1 mL). Cada uma das microemulsões foi analisada por leituras sucessivas por um período de 10 dias.

#### 3.3.3 Otimização do programa de temperatura

Através de curvas de temperatura de pirólise e atomização foram otimizadas as temperaturas de pirólise e atomização para cada meio orgânico e

forma de Ni ou Pb adicionada. A influência da adição do modificador também foi investigada. No caso de modificação convencional, utilizaram-se 10 µL de solução modificadora de Pd+Mg. No caso da modificação permanente, este foi adicionado previamente à plataforma, na forma de uma solução de Ir 5000 mg.L<sup>-1</sup>, após acondicionamento do tubo de grafite. Foi pipetado um volume de 20 µL da solução mencionada, seguindo-se o mesmo procedimento por 20 vezes, e submetendo o tubo de grafite ao programa de temperatura descrito por Grinberg et al<sup>59</sup>.

### 3.3.4

#### **Estudo da influência da composição das microemulsões**

Foram testadas diversas proporções de líquido orgânico e álcool (1-propanol), em sistemas W/O. Os meios orgânicos testados foram n-hexano, n-octano, n-decano, iso-octano, tolueno e n-octano + disulfeto de carbono (99+1, v/v). O meio aquoso foi sempre representado pelo HNO<sub>3</sub> 50% v/v, acrescentado em 1% v/v em relação ao volume total, e a concentração final de Ni<sub>Conostam</sub> em todas as situações foi de 100 µg.L<sup>-1</sup>. As leituras foram realizadas no equipamento Zeenit 60 (aquecimento transversal), com o programa de temperatura mostrado na tabela 6.

### 3.3.5

#### **Estudo das sensibilidades relativas**

Com o intuito de verificar a influência da matriz orgânica na resposta analítica, de modo a inferir o procedimento de calibração adequado para a determinação de Ni e Pb em amostras derivadas do petróleo, foram comparadas as inclinações de curvas analíticas em solução aquosa e nos meios orgânicos estudados, estabilizados na forma de microemulsão. Utilizaram-se as temperaturas ótimas de pirólise e atomização levantadas no item 3.3.3, usando os programas de temperatura mostrados nas tabelas 7 e 10, para Pb e Ni, respectivamente. A proporção dos componentes das microemulsões foi a descrita no item 3.3.2.