

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE
ELEMENTOS-TRAÇO EM GASOLINA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE UTILIZANDO EXTRAÇÃO EM PAPEL-
FILTRO**

Dissertação de Mestrado

Leandro Kolling

Porto Alegre, março de 2018

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Leandro Kolling

**DESENVOLVIMENTO DE MÉTODO ANALÍTICO PARA DETERMINAÇÃO DE
ELEMENTOS-TRAÇO EM GASOLINA POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO
ATÔMICA COM FORNO DE GRAFITE UTILIZANDO EXTRAÇÃO EM PAPEL-
FILTRO**

Dissertação apresentada como requisito parcial para a obtenção
do grau de Mestre em Química

Prof.^a Dr.^a Márcia Messias da Silva
Orientadora

Porto Alegre, março de 2018

A presente dissertação foi realizada inteiramente pelo autor, exceto as colaborações as quais serão devidamente citadas nos agradecimentos, no período entre março de 2016 e março de 2018, no Instituto de Química da Universidade Federal do Rio Grande do Sul sob Orientação da Professora Doutora Márcia Messias da Silva. A dissertação foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Química pela seguinte banca examinadora:

Comissão Examinadora:


Prof. Dr. Daniel Lázaro Gallindo Borges


Prof. Dr. João Henrique Zimnoch dos Santos


Prof.^a Dr.^a Sandra Maria Maia


Prof.^a Dr.^a Márcia Messias da Silva
Orientadora


Leandro Kolling
Mestrando

“...é um erro argumentar antes de reunir todos os dados. A gente se descobre inconscientemente retorcendo os fatos para encaixá-los nas teorias.”

*Sherlock Holmes, no conto de Sir Arthur C. Doyle
“A aventura na Casa da Glicínias”.*

*À minha mãe Elisiane, ao meu pai Valdir
e às minhas irmãs Fernanda e Isabela,
por todo o apoio e incentivo,*

Dedico.

SINCEROS AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Elisiane e Valdir, e às minhas irmãs, Fernanda e Isabela por todo apoio, compreensão, incentivo e carinho. Muitíssimo obrigado!

À Professora Dra. Márcia Messias, pelo apoio, orientação, paciência, por acreditar em mim para a realização deste trabalho e por disponibilizar os meios necessários para que este fosse concluído. Os meus mais sinceros agradecimentos.

À Professora Dra. Maria Goreti, por estar sempre atenta as necessidades do grupo e por disponibilizar os meios necessários para realização deste trabalho.

À Dra. Mariana Potes pela paciência, orientação, pelo companheirismo e por sempre me apoiar nos momentos críticos.

Ao Dr. Flávio (“Xicó”) Nakadi pela sua imprescindível ajuda e inestimáveis conselhos, os quais foram de suma importância na condução deste trabalho.

Ao Dr. Alexandre de Jesus pela paciência, pelo apoio e pelo companheirismo nos momentos difíceis.

À Professora Dra. Morgana Dessuy pela atenção e por ter contribuído para o desenvolvimento deste estudo.

Aos técnicos do Departamento de Química Orgânica: Jorge e Régis, por toda a ajuda e atenção quanto a obtenção de reagentes, manuseio de equipamento e afins. Muito obrigado.

Finalmente, aos meus inestimáveis amigos do Grupo de Análise de Traços (GAT – UFRGS): Adenilde, Álvaro, Aline, Carla, Carol, Gabriela, Natalia, Rafaela, Susane, Tatiane e Wiliam por me receberem e me ajudarem. Os meus singelos agradecimentos.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA COM ESTE TRABALHO

Resumo publicado em anais de congresso

Título: The feasibility of determination of Pb in volatile fuels by high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry using dried matrix spot sampling.

Autoria: Leandro Kolling, Márcia M. da Silva, Maria Goreti R. Vale.

Sessão: Pôster.

Evento: 14th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, ES, abril de 2017.

Local: Vitória, Espírito Santo.

Artigo completo para publicação em periódico

1. KOLLING, L.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M.; The feasibility of determination of Pb and Ni in automotive gasoline using solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry after analyte deposition on cellulose filter paper. (em redação)

DEMAIS TRABALHOS PUBLICADOS DURANTE O MESTRADO

Artigos completos publicados em periódicos

1. POTES, M. L.; KOLLING, L.; JESUS, A.; DESSUY, M. B.; VALE, M. G. R.; SILVA, M. M.; Determination of mercury in fish by photochemical vapor generation graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Methods*, v. 8, n. 46, p. 8165–8172, 2016. doi: 10.1039/C6AY02342H

2. LEITE, C.C.; JESUS A., KOLLING, L.; FERRÃO, M.F.; SAMIOS, D.; SILVA, M. M.; Extraction method based on emulsion breaking for the determination of Cu, Fe and Pb in Brazilian automotive gasoline samples by high-resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* v. 142 (2018) p. 62–67. doi:10.1016/j.sab.2018.01.018.

Resumo publicado em anais de congresso

Título: Determinação de mercúrio em amostras de alimentos e fórmulas infantis utilizando geração fotoquímica de vapor acoplada a espectrometria de absorção atômica.

Autoria: Leandro Kolling, Mariana L. Potes, Márcia M. da Silva, Maria Goreti R. Vale.

Sessão: Pôster.

Evento: 18º Encontro Nacional de Química Analítica, SC, setembro de 2016.

Local: Florianópolis, Santa Catarina.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS.....	xi
LISTA DE TABELAS.....	xv
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xvii
RESUMO.....	xviii
ABSTRACT.....	xix
1. INTRODUÇÃO.....	20
2. OBJETIVO.....	23
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
3.1. GASOLINA AUTOMOTIVA.....	24
3.1.1. Histórico e aplicações.....	24
3.1.2. Composição da gasolina automotiva brasileira.....	25
3.1.3. Aditivos adicionados à gasolina.....	27
3.1.4. Regulamentação e controle de qualidade da gasolina.....	29
3.2. ORIGEM E PROBLEMAS ASSOCIADOS AOS COMPOSTOS METÁLICOS PRESENTES NA GASOLINA.....	29
3.3. TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS EM GASOLINA.....	30
3.3.1. Espectrometria de absorção atômica.....	31
3.3.2. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua.....	34
3.4. MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM AMOSTRAS DE GASOLINA.....	37
3.4.1. Análise direta de amostras de gasolina.....	37
3.4.2. Métodos de preparo de amostras de gasolina.....	38
3.4.3. Uso de resinas modificadas, de papel, e de derivados de celulose como suporte para a extração/pré-concentração de metais.....	40
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	42
4.1. INSTRUMENTAÇÃO.....	42
4.2. MATERIAIS, REAGENTES E SOLUÇÕES.....	43
4.3. LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO DO MATERIAL.....	44
4.4. AMOSTRAS ANALISADAS.....	45
4.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	46
4.5.1. Secagem da amostra de gasolina no papel-filtro e procedimento de amostragem.....	46
4.5.2. Material de referência certificado.....	48
4.5.3. Método comparativo e configuração do atomizador de filtro de grafite.....	48
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	50
5.1. EXTRAÇÃO DE METAIS POR DEPOSIÇÃO DA AMOSTRA EM PAPEL-FILTRO.....	50
5.2. SELEÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA E DOS PADRÕES INTERNOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Pb E DE Ni EM GASOLINA AUTOMOTIVA.....	52
5.3. AVALIAÇÃO DO USO DE MODIFICADOR QUÍMICO.....	52
5.4. ESTUDOS DE OTIMIZAÇÃO E PROGRAMA DE TEMPERATURA.....	55

5.4.1.	Otimização das temperaturas de pirólise e de atomização para o método comparativo	55
5.4.2.	Otimização das temperaturas de pirólise e de atomização para o método proposto	57
5.5.	ESTUDOS DE MASSA DE AMOSTRA E EFEITO DE MATRIZ	62
5.5.1.	Avaliação da repetibilidade da massa de gasolina automotiva a ser utilizada na análise	62
5.5.2.	Avaliação da repetibilidade da massa de papel-filtro.....	63
5.5.3.	Efeito de massa de amostra de papel-filtro sobre o sinal analítico	64
5.6.	TÉCNICAS DE CALIBRAÇÃO AVALIADAS E PARÂMETROS DE MÉRITO	64
5.6.1.	Calibração externa.....	65
5.6.2.	Calibração por equiparação de matriz e a eficiência da extração.....	66
5.6.3.	Calibração pelo método do padrão interno e o efeito cromatográfico	67
5.6.4.	Comparação entre os parâmetros de mérito do método obtidos para as diferentes formas de calibração.....	76
5.7.	A MOAGEM DO PAPEL COMO ESTRATÉGIA PARA A MELHORA DA PRECISÃO DO MÉTODO.....	77
5.8.	VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO	78
5.8.1.	Testes de recuperação.....	78
5.8.2.	Avaliação da exatidão por meio de um material de referência certificado	79
5.9.	DETERMINAÇÃO DE Pb E Ni EM AMOSTRAS GASOLINA AUTOMOTIVA E ESTUDO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO	81
6.	CONCLUSÕES	85
7.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	86
8.	APÊNDICE	93
A.	ESPECTROS DE INFRAVERMELHO	93

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Configuração básica da torre de fracionamento para a destilação do petróleo (adaptada de CHEMELLO, 2011³²) 26
- Figura 2.** Princípio da espectrometria de absorção atômica. Em (a), a radiação incidente (P_0) é absorvida pelo analito presente na amostra atomizada, resultando em um feixe transmitido de menor intensidade (P). Para que a absorção atômica ocorra, a energia do feixe incidente deve corresponder à diferença de energia entre os orbitais atômicos de um dado elemento, sendo isto mostrado em (b). Em (c) é mostrado o espectro de absorção resultante em função do comprimento de onda. (adaptado de SKOOG, *et al.*⁴) 31
- Figura 3.** Esquema típico de um espectrômetro de absorção atômica (adaptado de SKOOG *et al.*, 2013). 33
- Figura 4.** Representação esquemática de uma lâmpada de cátodo oco. (adaptada de SKOOG *et al.*, 2013⁴⁵) 33
- Figura 5.** Esquema demonstrando a configuração típica de um HR-CS AAS equipado com o monocromador duplo de alta resolução. (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) espelhos elípticos, (3) atomizador de forno de grafite; (4) atomizador de chama; (5) fendas de entrada; (6) espelhos parabólicos; (7) prismas; (8) espelhos dobráveis e fenda intermediária; (9) grades echelle; e (10) detector CCD. (adaptado de WELZ, 2005⁵⁰) ... 36
- Figura 6.** Esquema do molde de PTFE fabricado usado neste trabalho para a deposição e secagem das amostras de gasolina no papel-filtro (d.i.: diâmetro interno e; a.i.: altura interna - para cada célula) 46
- Figura 7.** Etapas do procedimento proposto e descrito nesta seção. (a) 1 mL de amostra depositada em cada compartimento sobre o papel-filtro 20 milímetros; (b) Amostra seca no papel após a etapa de aquecimento; (c) Amostragem do papel-filtro de 20 mm do qual foram cortados discos menores (3 mm); (d) disco de papel de 3 mm e (e) papel-filtro pulverizado na plataforma de grafite para medição. 47
- Figura 8.** Representação do THFA desenvolvido por Katskov *et al.*²⁰ e usado neste trabalho para o método comparativo. (a) vista em corte transversal e (b) vista superior interna; (1) Forno de grafite sem plataforma; (2) filtro de grafite; (3) zona analítica; (4) fibra de grafite; (5) Ponta do tubo capilar de PTFE na posição de amostragem. 49
- Figura 9.** Avaliação da massa de modificador para a determinação de Pb (a,b) e Ni (c,d) por HR-CS GF AAS. (a, c) Solução-padrão: $20 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos em meio aquoso; (b, d) Papel-filtro impregnado com amostra G5 fortificada com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito.

Volume amostra: 1 mL seco em papel-filtro (massa do disco de 3 mm: 0,6 mg). Volume da solução de Pd: 10 μL . Condições para o Pb: Tp: 700 $^{\circ}\text{C}$, Ta: 2200 $^{\circ}\text{C}$, Condições para o Ni: Tp: 1000 $^{\circ}\text{C}$, Ta: 2400 $^{\circ}\text{C}$	54
Figura 10. Perfis dos sinais analíticos com e sem modificador químico (MQ) para a determinação de Pb e Ni . Papel-filtro impregnado com amostra G5 fortificada com 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito. Condições para o Pb: Tp: 700 $^{\circ}\text{C}$, Ta: 2200 $^{\circ}\text{C}$. Condições para o Ni: Tp: 1000 $^{\circ}\text{C}$, Ta: 2400 $^{\circ}\text{C}$. Modificador químico: 1 μg de Pd.....	54
Figura 11. Sinais de absorvância ao se empregar 5 μl de solução de modificador químico (Pd) para a determinação de Pb depositado em papel-filtro. Solução-padrão: 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb orgânico diluído em propanol. Volume de solução-padrão: 1 mL seco em papel-filtro. Tp: 700 $^{\circ}\text{C}$. Ta: 2200 $^{\circ}\text{C}$	55
Figura 12. Otimização das temperaturas de pirólise e atomização para a determinação do Pb em gasolina automotiva utilizando THFA (método comparativo). Solução-padrão de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb (Pb orgânico diluído em tolueno). Volume: 40 μL . Para a pirólise Ta: 1600 $^{\circ}\text{C}$ e para a atomização Tp: 600 $^{\circ}\text{C}$	56
Figura 13. Otimização da temperatura de pirólise e atomização para a determinação de Ni em gasolina automotiva utilizando THFA (método comparativo). Solução-padrão de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ni (Ni orgânico diluído em tolueno). Volume: 40 μL . Para a pirólise Ta: 2450 $^{\circ}\text{C}$ e para a atomização Tp: 1600 $^{\circ}\text{C}$	57
Figura 14. Otimização das temperaturas de (a) pirólise e (b) atomização para a determinação de Pb em gasolina automotiva. (—●—) Solução-padrão de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb (Pb inorgânico); (—★—) Solução-padrão de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb (Pb orgânico em n-propanol) seca em papel-filtro; (—▼—) discos externos de 3 mm e (—⊖—) papel-filtro pulverizado contendo 1 mL do SRM 1084a diluído com amostra gasolina e seco em papel (20 $\mu\text{g L}^{-1}$ Pb); e (—▲—) discos externos de 3 mm do papel-filtro contendo a amostra G2 (3 mL da amostra G2 foi seca – pré-concentração). Modificador químico: 1 μg de Pd. As temperaturas otimizadas aplicadas neste trabalho estão destacadas.	58
Figura 15. Sinal analítico do Pb para a temperatura de atomização em 2000 $^{\circ}\text{C}$. Solução-padrão de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb (0,40 ng) .Tp: 700 $^{\circ}\text{C}$. Modificador químico: 1 μg de Pd.	59
Figura 16. Perfil do sinal analítico do Pb nas condições otimizadas. Solução-padrão de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb (0,40 ng). Tp: 700 $^{\circ}\text{C}$, Ta: 2200 $^{\circ}\text{C}$. Massa de Pd: 1 μg	60
Figura 17. Otimização das temperaturas de (a) pirólise e (b) atomização para a determinação de Ni em gasolina automotiva. (—●—) Solução-padrão de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ni (inorgânico);	

(\blacktriangledown) discos externos de 3 mm e (\ominus) papel-filtro pulverizado contendo 1 mL do SRM 1084a diluído com amostra gasolina e seco em papel ($\sim 30 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni); e (\blackstar) discos externos de 3 mm de papel-filtro contendo amostra G5 fortificada com $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni (orgânico). Modificador químico: $1 \mu\text{g}$ de Pd. As temperaturas otimizadas aplicadas neste trabalho estão destacadas.	60
Figura 18. Perfil do sinal analítico do Ni nas condições otimizadas. Solução-padrão de $40 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni ($0,80 \text{ ng}$). T_p : $1000 \text{ }^\circ\text{C}$, T_a : $2400 \text{ }^\circ\text{C}$. Massa de Pd: $1 \mu\text{g}$	61
Figura 19. Avaliação da repetibilidade da massa de 1 mL de gasolina (a) comum e (b) aditivada. As linhas pontilhadas consistem nos limite inferior de confiança (LIC) e limite superior de confiança (LSC) para um nível de significância de 5%. Massa média encontrada: $0,773 \pm 0,005 \text{ g}$ (para ambas as amostras).	62
Figura 20. Avaliação da repetibilidade da massa de papel-filtro (disco de 20 mm). (a) massa do papel-filtro sem amostra de gasolina impregnada. (b) massa de papel-filtro impregnado com amostra de gasolina. As linhas pontilhadas consistem nos limite inferior de confiança (LIC) e limite superior de confiança (LSC) para um nível de significância de 5%.	63
Figura 21. Estudo de massa de amostra (discos externos de 3 mm cortados em tamanhos menores) para a determinação de Pb e Ni depositado em papel-filtro. (a). Papel impregnado com amostra G1 pré-concentrada – 3 mL; (b) Papel impregnado com amostra G4 fortificada com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni.	64
Figura 22. Imagem do disco de papel-filtro de 20 mm demonstrando as regiões avaliadas para o estudo do efeito cromatográfico dos analitos sobre este suporte. (a) papel-filtro antes da deposição da amostra; (b) papel-filtro após a deposição, secagem e amostragem; e (c) regiões amostradas: (1) região interna; (2) região externa; e (3) disco de 3 mm.	68
Figura 23. Estudo de efeito cromatográfico do Pb sobre o papel-filtro em função do volume de amostra. Discos de 3 mm internos (barra hachurada) e externos (barra cinza), conforme a Figura 22. Em (a): sinal de absorvância integrada do Pb. Em (b): razão das absorvâncias integradas do analito (Pb) e do padrão interno (T1 – 60 ng). Alíquotas de 1 mL da amostra G5 previamente fortificada com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb foram depositadas e secas em papel-filtro.	69
Figura 24. Estudo de efeito cromatográfico do Ni sobre o papel-filtro em função do volume de amostra. Discos de 3 mm internos (barra hachurada) e externos (barra cinza), conforme a Figura 22. Em (a): sinal de absorvância integrada do Ni. Em (b): razão das	

absorvâncias integradas do analito (Ni) e do padrão interno (Sb – 2 ng). Aliquotas de 1 mL da amostra G5 previamente fortificada com 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ni foram depositadas e secas em papel-filtro.	70
Figura 25. Perfil dos picos de absorvância do Tl (216,858 nm), do Pb (217,000 nm), do Ni (231,096 nm) e do Sb (231,147 nm) para a calibração pelo método do padrão interno; . Modificador químico: 1 $\mu\text{g Pd}$. (visão tridimensional da Figura 26). Solução-padrão dos analitos com os padrões internos seca no papel-filtro.	73
Figura 26. Sinal de absorvância em função do tempo para a determinação de Pb e de Ni pelo método do padrão interno. Padrão interno: Tl (para o Pb) e Sb (para o Ni). (visão bidimensional da Figura 25). Solução-padrão dos analitos com os padrões internos seca no papel-filtro.....	73
Figura 27. Estudo de massa (discos externos de 3 mm cortados em tamanhos menores) para a avaliação de interferência provocada pela matriz do papel sobre o sinal do Tl (padrão interno). Sinal analítico para o Tl na linha de 216,858 nm e para o Sb (231,147 nm).	74

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Aditivos adicionados a gasolina comercial descritos de acordo com a função e exemplos. ^{25,30,31}	28
Tabela II. Comprimento de ondas e pixels avaliados em função da forma de calibração empregada.	43
Tabela III. Descrição e local onde as amostras de gasolina automotiva comercial analisadas foram obtidas.	45
Tabela IV. Programa de temperatura para a determinação de Pb e Ni em amostras de papel-filtro impregnado com gasolina por HR CS GF AAS.	48
Tabela V. Programa de temperatura otimizado para determinação de Pb e Ni em gasolina usando o THFA.	49
Tabela VI. Estudo de tempo de secagem da amostra sobre o papel-filtro (T: 40 °C).....	51
Tabela VII. Parâmetros de mérito instrumentais em massa de analito em função do número de pixels para a determinação de Pb e de Ni por calibração externa	65
Tabela VIII. Parâmetros de mérito em massa de analito em função do número de pixels para a determinação de Pb e de Ni inorgânicos depositado em papel-filtro pelo método de equiparação de matriz (massa média de papel analisada: 0,60 mg – disco de 3 mm)	66
Tabela IX. Eficiência na extração do Pb e do Ni de soluções-padrão aquosas para o papel-filtro mediante secagem e quantificação por calibração externa descrita na seção 5.6.1. (n=5).....	67
Tabela X. Comparação entre as propriedades físico-químicas dos analitos e dos padrões internos nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP).	70
Tabela XI. Parâmetros de mérito para o Tl (λ : 216,858 nm – 2,3% de sensibilidade) e para o Sb (λ : 231,147 nm – 34% de sensibilidade).	71
Tabela XII. Coeficientes de variação em porcentagem (CVs) em função do número de pixels e da massa de Tl e de Sb para a escolha desses parâmetros. Em destaque a condição utilizada nesse trabalho. (n=5)	72
Tabela XIII. Parâmetros de mérito para a calibração pelo método do padrão interno utilizando Tl e Sb como padrões internos para o Pb e o Ni, respectivamente. Soluções-padrão de 5,0 a 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos orgânicos e inorgânico (com os padrões internos) depositadas e secas em papel-filtro	75

Tabela XIV. Comparação entre os parâmetros de mérito do método proposto e o método comparativo para a determinação de Pb e Ni. Calibração externa (CE), Método do padrão interno (MPI); e Método comparativo (MC);	76
Tabela XV. Recuperações obtidas por diferentes técnicas de calibração para a determinação de Pb e Ni em amostras reais. Valores expressos como média \pm desvio padrão (n = 5 – amostras fortificadas com 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb ou Ni)	79
Tabela XVI. Valores de Pb e Ni, em mg kg^{-1} , determinados por diferentes técnicas de calibração no material de referência certificado SRM 1084a (n=15, três alíquotas em quintuplicata)	80
Tabela XVII. Resultados da determinação de Pb e Ni em amostras de gasolina automotiva comercial. Todos os valores são expressos como a média + desvio padrão (n = 5).....	82

LISTA DE ABREVIATURAS

Ai: Absorvância Integrada

ANP: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e B combustíveis

ASTM: American Society for Testing and Materials

DEMON: Monocromador Duplo Echelle (do inglês, *double echelle monochromator*)

EDXRF: Fluorescência de Raios X por Dispersão de Energia (do inglês, *Energy Dispersive X-Ray Fluorescence*)

F AAS: Espectrometria de Absorção Atômica em Chama (do inglês, *Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

GF AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (do inglês, *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

HR-CS AAS: Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua (do inglês, *High Resolution - Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry*)

ICP OES: Espectrometria de Emissão Óptica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma - Optical Emission Spectrometry*)

ICP-MS: Espectrometria de Massa com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês, *Inductively Coupled Plasma - Mass Spectrometry*)

LOD: Limite de Detecção

LOQ: Limite de Quantificação

m₀: Massa Característica

NIST: National Institute of Standards and Technology

R²: Coeficiente de determinação

RSD: Desvio padrão relativo (do inglês, *Relative Standard Deviation*)

SD: Desvio padrão (do inglês, *Standard Deviation*)

SRM: Material de Referência Padrão (do inglês, *Standard Reference Material*)

SS-HR-CS GF AAS: Análise de sólidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (do inglês, *Solid Sampling - High Resolution Continuum Source Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*)

T_a: Temperatura de atomização

T_p: Temperatura de pirólise

THFA: Atomizador com filtro de grafite de aquecimento transversal (do inglês, *transversally heated filter atomizer*)

RESUMO

Neste trabalho, investigou-se um método simples e prático para a determinação de Pb e Ni em gasolina automotiva utilizando análise de sólidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite. No método proposto, discos de papéis-filtro são usados para pré-concentrar e armazenar Pb, Ni e outros elementos-traço de amostras de diferentes tipos de gasolina automotiva. Para isso, um volume de amostra é depositado sobre papel-filtro previamente adaptado em uma fôrma de politetrafluoretileno e seco sob aquecimento brando. Em seguida, este papel-filtro embebido em gasolina é cortado em discos menores (com o auxílio de um perfurador) ou pulverizado, para a determinação dos analitos. Na otimização do método, foram investigados o uso de modificador químico, programa de temperatura, efeito cromatográfico e o volume de amostra. Para calibração, foi investigado o uso de padrões em meios orgânico e inorgânico, bem como o uso de calibração externa e interna. Todas as curvas de calibração externa apresentaram coeficientes de determinação superiores a 0,99 e sensibilidades entre 0,603-0,669 s ng⁻¹ para o Pb e 0,375-0,397 s ng⁻¹ para o Ni. Usando condições otimizadas os seguintes parâmetros de mérito foram obtidos: massas características, limites de detecção e limites de quantificação de: 6 e 11 pg; 0,5 e 2,1 µg L⁻¹; e 1,8 e 6,8 µg L⁻¹ para Pb e Ni, respectivamente. A frequência analítica foi de 3 amostras por hora (em quintuplicata). Testes de recuperação foram realizados para as amostras e as melhores recuperações foram obtidas com o uso do papel pulverizado. Para esse método, os valores obtidos ficaram na faixa de 90-111% para Pb e de 101-114% para Ni, indicando a ausência de efeito de matriz do papel-filtro impregnado com amostra de gasolina. A exatidão do método foi avaliada com um método comparativo, o qual utiliza o atomizador de filtro de grafite e um material de referência certificado diluído com uma amostra de gasolina livre de analitos. O uso do papel-filtro apresentou várias vantagens, não apenas como uma ferramenta simples e barata para armazenamento e transporte de amostras de gasolina, mas também permitiu a pré-concentração de diferentes analitos, uma vez que um grande volume de amostra pode ser utilizado. Além disso, o papel-filtro é um substrato adequado, permitindo a medição direta em um forno de grafite.

ABSTRACT

In this study, a simple and practical method for the determination of Pb and Ni in automotive gasoline by solid sampling high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry was investigated. In the proposed method, pieces of filter papers were used to preconcentrate and store Pb, Ni and other trace elements from different automotive gasoline samples. For this, a volume of sample was deposited and dried out on a filter paper disk previously adapted into a polytetrafluoroethylene mold, and then the gasoline-embedded filter paper was either cut in small pieces or even pulverized and introduced directly into the graphite furnace for trace elements determination. Temperature program, use of chemical modifier, chromatographic effect and volume of sample were investigated. Calibration curves using organic and inorganic standards of the analytes as well as external and the internal calibration methods were evaluated. All external calibration curves showed determination coefficients higher than 0.99 and sensitivities between 0.603 - 0.669 s ng⁻¹ for Pb and 0.375 - 0.397 s ng⁻¹ for Ni using calibration. Using optimized conditions, characteristic masses, limits of detection, and limits of quantification of 6 and 11 pg; 0.5 and 2.1 µg L⁻¹; and 1.8 and 6.8 µg L⁻¹ for Pb and Ni, respectively were achieved. All the figures of merit were achieved using optimized conditions. The sample throughput was 3 samples per hour (five replicates analysis). Spike-recovery tests were accomplished for 9 samples and the best recovery values were obtained with the pulverized filter paper. For this method, the recovery ranged between 90-111% for Pb, and 101-114% for Ni, indicating the absence of matrix effect from the gasoline-embedded filter paper. The accuracy of the method was evaluated with a comparative method, which uses the transversally heated filter atomizer, and a certified reference material diluted with a gasoline sample free of the target analytes. The use of filter paper showed to be a simple and inexpensive tool for storage and transportation of gasoline samples, but also it allowed the pre-concentration of the analytes, since a larger volume of sample can be used. Besides, the filter paper is a suitable substrate that allows direct measurement into a graphite furnace.

1. INTRODUÇÃO

Combustíveis são quaisquer matérias que disponibilizam energia mediante mudanças das estruturas químicas de seus constituintes.^{1,2} Em veículos automotores, por exemplo, a energia química armazenada nos combustíveis é liberada através da combustão de seus componentes e convertida em trabalho no interior de motores que seguem o ciclo de Otto, de Diesel, ou outro. Essa energia é direcionada até o sistema de impulsão do veículo (rodas ou turbinas) por meio de engrenagens e consumida na forma de trabalho. Os principais combustíveis utilizados hoje em dia são os combustíveis líquidos derivados de petróleo (gasolina e diesel) e os oriundos de biomassa vegetal e animal (etanol, biodiesel), uma vez que ambos liberam uma alta densidade de energia (entre 26,0 e 46,0 MJ L⁻¹) na sua combustão, além de apresentar uma maior facilidade no manuseio e armazenagem. O etanol e o biodiesel possuem a vantagem de serem combustíveis renováveis, contudo, possuem uma menor eficiência térmica, ou seja, liberam uma menor densidade energética em comparação com os combustíveis fósseis mencionados.²⁻⁵

A queima de combustíveis se transformou em uma expressiva fonte emissora de poluentes atmosféricos.^{6,7} Esse quadro resulta de diferentes fatores, dos quais se destacam as crescentes taxas de urbanização e a deficiência de políticas de transporte coletivo, impulsionando o crescimento da motorização individual. Tal cenário demonstra a necessidade da adoção de um conjunto de medidas para o controle e monitoramento de poluentes.

Tendo em vista o crescente consumo de combustíveis como fonte energética, a determinação de traços e subtraços de metais neste tipo produto se mostra essencial, em virtude dos problemas ambientais e econômicos ocasionados pela presença de seus compostos, principalmente, na gasolina, no óleo diesel e no etanol.⁸ Como exemplos, a decomposição da gasolina, corrosão de partes do motor e a formação de goma (todos catalisados pela presença de metais, principalmente, o cobre e o ferro) mesmo que em baixa concentração (mg L⁻¹ ou µg L⁻¹) prejudicam o bom funcionamento do veículo, gerando perdas no âmbito econômico nos setores que envolvem o transporte de pessoas (veículos domésticos) e de cargas. Destaca-se, também, o dano causado pela emissão de derivados destes metais no meio ambiente (e.g. compostos voláteis de Pb), bem como o aumento da emissão de gases de escape tóxicos (CO, NOx, etc), uma vez que a presença destes íons metálicos no sistema de exaustão faz diminuir a eficiência do conversor catalítico, devido à possibilidade de envenenamento do catalisador.^{8,9}

Alguns destes compostos metálicos, na gasolina e diesel, são oriundos do próprio petróleo, sendo constituintes naturais, extraídos conjuntamente com a matéria-prima. Entretanto, de forma geral, os próprios equipamentos envolvidos nos processos de produção (refino, destilação), transporte e armazenagem de combustíveis (derivados de petróleo ou não), são as maiores fontes de contaminação, decorrentes de processos de lixiviação pelo contato do combustível com as peças metálicas dos equipamentos.⁹ Ressalta-se que os principais metais presentes nos combustíveis em geral são: Na, K e Cu (oriundos da produção do biodiesel e destilação do etanol), Fe e Zn (oriundos da lixiviação de tanques), Ni e V (oriundos do petróleo), Mn, As, Cd, Hg, Se e Tl (fontes diversas).^{3,10} Alguns íons metálicos (ou seus derivados orgânicos) são adicionados intencionalmente como aditivos, objetivando o incremento de determinada característica e a manutenção do sistema. Contudo, com exceção destes, a presença de íons metálicos é prejudicial ao motor e outras partes do veículo.^{3,8,9} Íons ou compostos organometálicos de Al, Ca, Ce, Cr, Co, La, Cu, Pb, Li, Mg, Mn, Mo, Ni, Si, Ag, Na, Tl, W, V, Zn, Zr podem estar presentes nos aditivos, os quais também podem ser uma fonte de contaminação.³ Entretanto, a legislação brasileira impõe limitações máximas apenas para as concentrações de Pb em gasolina ($0,005 \text{ g L}^{-1}$); Fe, Na e Cu em etanol (em mg kg^{-1} 5, 2, 0,07, respectivamente); e no biodiesel a soma entre Na e K (5 mg kg^{-1}) e Ca e Mg (5 mg kg^{-1}).¹¹⁻¹³

Atualmente, metodologias para a determinação de metais em combustíveis ainda são bastante discutidas, visto a complexidade da amostra (elevada carga orgânica, inflamabilidade, volatilidade, baixa viscosidade e imiscibilidade em água) provocar inconvenientes no momento da mensuração, quando não aplicado um tratamento de amostra prévio. No caso da análise direta, por exemplo, pode haver problemas na introdução da amostra por nebulização na F AAS e ICP, instabilidade da chama na F AAS e do plasma no ICP e perda de precisão pela volatilização da matriz quando medida por GF AAS.^{3,14} Como anteriormente mencionado, as espécies metálicas neste tipo de amostra se encontram em baixas concentrações, sendo necessárias técnicas analíticas altamente sensíveis para haver um controle de qualidade mais adequado dos combustíveis e da própria poluição atmosférica por estes gerada.^{3,8,9,15} Técnicas que empregam a vaporização eletrotérmica (do inglês; *electrothermal vaporization* – ETV), como o ETV-ICP-MS (espectrometria de massa por plasma acoplado indutivamente com vaporizador eletrotérmico) e o GF AAS são as mais adequadas para este tipo de amostra.^{3,14} Todavia, alguns cuidados devem ser tomados uma vez que podem ocorrer interferências (para alguns analitos) provocadas por compostos poliatômicos de carbono no ETV-ICP-MS.⁹ Enquanto que perdas significativas de analito e

efeitos de memória podem ser provocados devido às propriedades físico-químicas das amostras de combustível, quando estas são introduzidas sem um preparo de amostra adequado em um GF AAS.³ Mesmo o GF AAS tendo demonstrado sucesso na determinação de elementos-traços em combustíveis devido a sua tolerância ante ao elevado conteúdo orgânico^{3,16,17}, não obstante, as técnicas baseadas no plasma (como o ETV-ICP-MS) são preferidas na análise de rotina em virtude das suas frequências analíticas superiores.^{9,18,19}

O objetivo deste estudo foi desenvolver um método de pré-concentração rápido, confiável e sensível para determinação de Pb e Ni em amostras de gasolina automotiva depositadas e secas em papéis-filtro celulósico, usando análise de sólidos por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua em forno de grafite (HR-CS GF AAS). O procedimento proposto foi comparado com um método que utiliza o atomizador de filtro de grafite desenvolvido por Katskov *et al.*²⁰ para avaliar a exatidão dos resultados. Os limites de detecção e quantificação obtidos com este método (que envolve a análise direta de combustíveis) foram comparados com os obtidos pelo método que está sendo proposto neste estudo. É importante ressaltar que não há dados relatados na literatura sobre a aplicação de papel-filtro celulósico para a pré-concentração e armazenamento de Pb e Ni em amostras brasileiras de gasolina automotiva para determinação HR-CS GF AAS.

2. OBJETIVO

O objetivo geral do presente trabalho foi o desenvolvimento um método de pré-concentração rápido, confiável e sensível para a determinação de elementos-traço em combustíveis por análise de sólidos (SS) em HR-CS GF AAS. Os elementos que foram investigados são aqueles de interesse em estudos de corrosão e poluição tais como Pb e Ni. Almejou-se a pré-concentração dos analitos, uma vez que suas diferentes espécies se encontram presentes em baixa concentração na amostra estudada. Neste trabalho é proposta uma metodologia que visa a determinação elementar dos analitos, buscando complementar os métodos convencionais de extração em fase sólida.

Este trabalho tem como objetivos específicos:

- Investigar procedimentos de preparação de amostras de combustíveis via secagem em papel filtro específico com foco na determinação de Pb e de Ni por HR-CS GF AAS.
- Investigar o emprego de soluções-padrão dos analitos em meios orgânico e inorgânico para construção de curvas de calibração, bem como o emprego de modificador químico e a forma de calibração.
- Investigar a estabilidade das amostras secas em papel filtro e das soluções de referência preparadas.
- Otimizar os parâmetros instrumentais do HR-CS GF AAS como temperaturas de pirólise e de atomização, bem como estabelecer os parâmetros de mérito tais como: a massa característica (m_0), o limite de detecção (LOD), o limite de quantificação (LOQ).
- Avaliar a exatidão do método desenvolvido através da comparação de seus resultados com aqueles obtidos por um método de referência (método publicado na literatura) e utilização de materiais de referência certificados.
- Aplicação do método proposto para a determinação de Pb e Ni em amostras reais de gasolina automotiva

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A presente revisão visa abordar os principais tópicos referentes aos combustíveis fósseis estudados, com foco na gasolina automotiva. Primeiramente, será discutido o histórico da gasolina no âmbito geral, desde os primórdios, onde esta era tratada como resíduo da destilação do querosene, até os dias atuais com definições técnicas e procedimentos gerais, tanto na esfera nacional quanto na internacional. Os aditivos presentes na gasolina também serão abordados, uma vez que estes são uma das principais fontes de espécies metálicas neste combustível.²¹ Mais adiante serão abordadas as normativas de controle de qualidade e monitoramento de poluentes oriundos da combustão da gasolina, bem como as origens e os problemas associados à presença de compostos contendo metais em sua estrutura nos combustíveis. Ao final desta revisão, serão descritas as principais técnicas para a determinação de metais, além de uma visão geral sobre a análise direta e diferentes tratamentos de amostra de combustíveis relatados na literatura.

3.1. GASOLINA AUTOMOTIVA

3.1.1. Histórico e aplicações

Gasolina é o termo dado à mistura complexa de hidrocarbonetos no estado líquido, a qual é obtida mediante a destilação fracionada do petróleo bruto no intervalo de temperatura de 30 °C a 220 °C.²² Essa mistura de hidrocarbonetos, com cadeias contendo de 4 a 12 átomos de carbono, é caracterizada como um combustível secundário com alta densidade energética, uma vez que libera entre 31,8 e 34,2 MJ L⁻¹ (entre 43,3 e 45 MJ kg⁻¹) na sua combustão.^{5,23,24} Este combustível é geralmente distinguido de outros combustíveis líquidos, como o óleo diesel ou o querosene pela sua volatilidade e seu intervalo de ebulição (perfil de destilação) característico, bem como pela sua composição química e resistência à detonação prematura, quando queimado em um motor de combustão interna. Tais atributos são essenciais para facilitar a conversão da energia química, armazenada neste combustível, em trabalho.

Inicialmente, a gasolina era queimada nas refinarias, despejada no meio ambiente ou convertida em combustível gasoso para postes de iluminação a gás, uma vez que era tratada como um subproduto (resíduo) de destilação para a obtenção de querosene (produto o qual possuía enorme importância no século XIX como combustível líquido para lamparinas).²⁵ Após a sua incorporação como combustível em veículos automotores, a gasolina se tornou uma mercadoria de alto valor agregado, ultrapassando as vendas do próprio querosene à partir

de 1911.²⁵ De fato, apenas com o advento da criação da indústria automotiva a gasolina passou de resíduo de destilação a um importante influenciador da economia global.²⁵

Desde ao ano de 1976, a adição de etanol anidro na gasolina comercial brasileira é obrigatória, sendo atualmente mantidos 27% (v v⁻¹) deste aditivo oxigenante na composição desse combustível.²⁶⁻²⁸ Este percentual pode variar (de acordo com a legislação) em outras nações, todavia, em média são adicionado entre 5 e 10% em volume de etanol na gasolina em diversos países, dentre eles, os EUA.²⁶ Além da adição de etanol anidro, outros aditivos²⁵ também são adicionados para aprimorar determinadas características da gasolina (ver seção 3.1.3).

3.1.2. Composição da gasolina automotiva brasileira

A gasolina automotiva é um combustível fóssil volátil que é formado por uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos com cadeias contendo de 4 a 12 átomos de carbono, cujas proporções relativas dependem da origem do petróleo e dos processos de produção utilizados.^{22,24,29} A gasolina apresenta ainda pequenas quantidades de enxofre, oxigênio e traços de nitrogênio. Tendo como origem o petróleo, esta mistura é atualmente fortificada com alguns aditivos para controlar a formação de goma, aumentar sua estabilidade térmica e melhorar o seu desempenho.^{3,22}

A destilação fracionada do petróleo bruto, a temperaturas acima de 400 °C, é uma das formas de se obter a gasolina.³⁰ Na Figura 1 é possível observar, basicamente, a ordem dos processos que ocorrem para que haja esta destilação. O óleo bruto é, inicialmente, aquecido no interior de uma caldeira, possibilitando a sua entrada na torre de fracionamento. Esta, por sua vez, apresenta uma série de regiões chamadas de pratos, os quais possuem diferentes temperaturas (compartimentos da torre de destilação da Figura 1). O petróleo aquecido condensa na medida em que vai subindo pela coluna e passando pelos pratos, separando-se em diversas frações (como o querosene, a gasolina, a nafta e o gás natural). A gasolina obtida diretamente por esse processo é conhecida como gasolina de destilação direta (*straight-run gasoline*)^{30,31}

Para o tratamento dos gases, diminuição dos resíduos e maximização dos rendimentos para a obtenção e refino da gasolina, outros processos foram desenvolvidos^{30,31}, como: o craqueamento catalítico, a alquilação, a polimerização e a isomerização/reforma catalítica.

O processo que envolve o craqueamento catalítico torna possível transformar uma fração de hidrocarbonetos pesados (como o gásóleo/diesel) em uma mistura de

hidrocarbonetos mais leves. Esse processo consiste no rompimento das ligações das cadeias moleculares desses hidrocarbonetos mais pesados por meio de temperaturas elevadas (do inglês, *cracking*), sendo esse processo auxiliado por um catalisador (à base de SiO_2 e Al_2O_3).^{25,30,31} Essa mistura de hidrocarbonetos mais leves gerada, após um processo de fracionamento, pode ser empregada como combustível (*pyrolysis gasoline*)³¹.

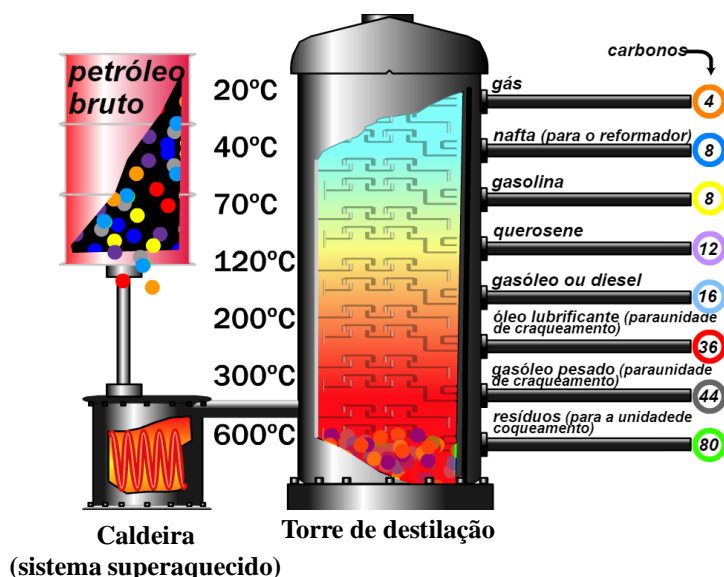


Figura 1. Configuração básica da torre de fracionamento para a destilação do petróleo (adaptada de CHEMELLO, 2011³²)

A alquilação é um processo oposto, no qual se produz hidrocarbonetos mais pesados (com cadeia carbônica maior) a partir de hidrocarbonetos mais leves, estando estes, normalmente, no estado gasoso.³⁰ O produto deste processo é o principal componente da gasolina de aviação (Avgas).³¹ Na polimerização, ocorre o mesmo processo de obtenção da gasolina a partir dos hidrocarbonetos mais leves produzidos na torre de destilação, mas este processo é limitado, uma vez que somente hidrocarbonetos olefínicos no estado gasoso (buteno, propeno) reagem para formar hidrocarbonetos mais pesado ($\text{C}_6\text{-C}_{12}$) no estado líquido (*polymer gasoline*).^{30,31}

Finalmente, o processo de isomerização consiste na conversão de hidrocarbonetos de cadeia normal para hidrocarbonetos de cadeia ramificada, sendo esses compostos reestruturados, não alterando suas massas moleculares.³³ Como a gasolina de destilação direta possui baixa octanagem, a partir dos anos de 1970 foi implementado o processo de isomerização para elevar a octanagem deste produto (produzindo, principalmente, isoparafinas). Devido à baixa geração de aromáticos, o processo de isomerização está se tornando cada vez mais interessante por razões ambientais.^{30,31} A reforma catalítica (reações

de isomerização e desidrogenação) é um dos mais importantes processos de refino da gasolina.³¹ O produto desse processo (*reformato gasoline*) possui uma elevada octanagem, devido à conversão de compostos parafínicos de cadeia linear e compostos naftênicos em aromáticos.²⁵ A reforma catalítica (*platformate*) é realizada na gasolina de destilação direta, a qual é rica em compostos parafínicos, aumentando assim a sua octanagem.

A gasolina voltada ao consumo consiste na mistura dos produtos obtidos nesses diferentes processos de refinação. Essa gasolina, por sua vez, é constituída de misturas criteriosamente balanceadas de hidrocarbonetos, visando atender aos requisitos de desempenho dos atuais motores de combustão interna.²⁵ Outros compostos como tolueno, xileno e aditivos especiais com finalidades específicas (antioxidantes, antidetonantes, anticongelantes, detergentes, desativadores de metal, corantes, etc) podem ser adicionados à gasolina comercial. Aditivos oxigenantes como o metanol, o etanol ou o éter metil-*terc*-butílico (do inglês *methyl tert-butyl ether* – MTBE) são também adicionados a gasolina nas refinarias.³¹ A gasolina comercializada no Brasil deve conter até 27% (v v⁻¹) de etanol anidro na sua composição, de acordo com a legislação vigente.^{27,28}

3.1.3. Aditivos adicionados à gasolina

Devido ao largo emprego da gasolina como fonte energética, algumas características devem ser aperfeiçoadas ou acrescidas de acordo com as exigências do tipo de motor no qual se está trabalhando. Para isso, aditivos solúveis em solventes orgânicos são adicionados à gasolina, por exemplo, para evitar a detonação prematura do combustível, maximizar a conversão da energia química em movimento, bem como limpar e suprimir a formação de partículas geradas pela oxidação dos compostos presentes na gasolina.³⁰ Estes aditivos são divididos de acordo com a sua função, sendo os mais importantes: os inibidores de oxidação, desativadores de íons metálicos, antidetonantes, controladores de depósito, anticongelantes e corantes.^{25,31} A combinação da gasolina com esses aditivos e com compostos oxigenados (como o etanol) determina, conseqüentemente, as propriedades físico-químicas deste produto, as quais exercem grande influência nas análises que envolvem o controle de qualidade e de poluentes. Na Tabela I são reportados e descritos alguns desses aditivos incorporados à gasolina comercial.

Tabela I. Aditivos adicionados a gasolina comercial descritos de acordo com a função e exemplos.^{25,30,31}

Classe	Função	Exemplos de aditivo
Antioxidantes	Minimizar a oxidação da gasolina diminuindo a formação de depósitos (goma)	*Composto da fenilendiamina, fenóis, e aminofenóis
Desativadores de íons metálicos	Desativar traços de Cu, Zn ou outros íons metálicos catalisadores da oxidação de olefinas	Compostos de diaminas e aminofenóis (agentes quelantes)
Antidetonantes	Aumentar a octanagem, melhorando o desempenho e a dirigibilidade do veículo	*Compostos de orgânicos de Pb, tais como TEL (banidos). *Compostos de organometálicos de Mn, tais como o MMT [®] *Éteres e alcoóis
Detergentes para a gasolina	Remover e/ou minimizar o acúmulo de depósitos no carburador	*Aminas e derivados de ácidos carboxílicos, sulfônicos e fosfóricos
Controladores de depósitos	Evitar danos no tanque de armazenamento do combustível, prevenindo que algum particulado sature os filtros e os injetores	*Compostos orgânicos ou organometálicos, normalmente contendo fósforo
Anticongelantes (para o carburador)	Evitar a formação de gelo no carburador e no sistema de combustível	*Derivados de ácidos carboxílicos, sulfônicos ou fosfórico *Redutores do ponto de congelamento, tais como alcoóis e glicóis
Corantes	Identificar as classes de gasolina	*Corantes sólidos e líquidos solúveis em óleo
Inibidores de corrosão	Minimizar a corrosão e a ferrugem provocada pela presença de água no combustível	*Derivados de ácidos carboxílicos, sulfônicos ou fosfórico
Dispersantes	Ampliar a vida de válvulas, remover e/ou minimizar o acúmulo de depósitos no carburador	*Aminas e polímeros sintéticos de baixo peso molecular

3.1.4. Regulamentação e controle de qualidade da gasolina

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável pelo controle de qualidade dos combustíveis, bem como o monitoramento quanto à adulteração neste produto. Esse monitoramento é realizado de acordo com a Resolução ANP nº 40¹¹, a qual regulamenta as características e os parâmetros técnicos para a comercialização de combustíveis nacionais e importados no Brasil. Com a finalidade de identificar a existência de combustíveis que não atendam às especificações técnicas, a ANP instituiu em 1998, o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis³⁴, que por meio de indicadores gerais visa garantir as condições mínimas de qualidade dos combustíveis comercializados no Brasil.

Amostras de gasolina, etanol hidratado combustível e diesel são coletadas mensalmente em postos revendedores escolhidos mediante sorteio. Essas amostras são analisadas no Centro de Pesquisas e Análises Tecnológicas da ANP, bem como em laboratórios de universidades e instituições de pesquisa conveniadas. As análises são realizadas com base nos parâmetros técnicos presentes nas resoluções da ANP.³⁴

Os resultados obtidos no Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis são publicados em boletins mensais (Boletim Mensal da Qualidade dos Combustíveis Líquidos Automotivos Brasileiros), os quais podem ser consultados no site: "<http://www.anp.gov.br/wwwanp/publicacoes/boletins-anp>".³⁴

Quanto ao monitoramento de elementos-traços, por meio da Resolução nº 40¹¹, a ANP impõe limitações máximas, em gasolina automotiva, apenas para a concentração total de Pb, devendo esta concentração estar abaixo de 0,005 g L⁻¹. Outros não-metais, tais como o enxofre e o fósforo também são monitorados, sendo que suas concentrações devem estar abaixo de 50 mg kg⁻¹ e 1,3 mg L⁻¹, respectivamente.¹¹

3.2. ORIGEM E PROBLEMAS ASSOCIADOS AOS COMPOSTOS METÁLICOS PRESENTES NA GASOLINA

O controle e monitoramento de espécies metálicas em combustíveis se tornaram importantes em virtude dos problemas ambientais ocasionados pelos subprodutos originados da sua queima. Combustíveis fortificados com compostos orgânicos de Pb, como a gasolina automotiva aditivada com tetraetilchumbo (do inglês *tetraethyl lead* – TEL) – Pb(C₂H₅)₄ – foram largamente empregados a partir de meados da década de 1920 até meados de 1980 nos Estados Unidos.²⁵ O armazenamento e a queima de gasolina contendo compostos

organometálicos de Pb (do inglês, *leaded gasoline*) constituíam em fontes de poluição antropogênicas por compostos voláteis deste elemento no meio ambiente, contaminado severamente não somente a atmosfera³⁵, mas também o solo³⁶ e, ainda, fontes de água subterrânea.³⁶⁻³⁹. Além da poluição causada por esses elementos, estudos demonstraram que os metais de transição, em níveis de traço, como o Cu, o Ni e o Pb atuam como catalisadores para a formação de radicais livres, influenciando na oxidação de olefinas. Portanto, diminuindo a estabilidade térmica da gasolina que, por conseguinte, leva à indesejável formação de depósitos (goma).⁴⁰⁻⁴² Outro problema associado à presença de composto orgânicos de Pb na gasolina consiste no envenenamento do catalisador no sistema de exaustão do veículo, fazendo com que haja um aumento na emissão de gases de escape tóxicos (SOx, NOx, etc).³

Diversas são as fontes para a contaminação da gasolina por espécies metálicas.³ Algumas espécies orgânicas contendo Ni e V em sua estrutura são constituintes naturais da matéria-prima, ou seja, são extraídas dos poços juntamente com o petróleo, sendo transferidos através da torre de destilação.⁴³ Outros compostos como o Cu, o Zn e o Pb podem ser introduzidos por meio do contato com equipamentos durante as etapas de transporte, refino e armazenamento.^{3,22,44} Contudo, a adição de compostos metálicos, como os compostos organometálicos de Pb foram usados como aditivos na gasolina automotiva por décadas para suprimir a ignição prematura (detonação) desse combustível nos motores de combustão interna, aumentando assim a sua octanagem. Porém, o uso de compostos de Pb na gasolina automotiva está banido na grande maioria dos países.²⁵ Atualmente, alguns compostos organometálicos de Mn (comumente o *methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl* – MMT[®]) são alternativas aos compostos orgânicos de Pb nos combustíveis fósseis, sendo amplamente utilizados e adicionados intencionalmente à gasolina comercial, como aditivos, para aumentar o desempenho do combustível e atenuar a formação de goma.^{3,8,25,42}

3.3. TÉCNICAS EMPREGADAS PARA A DETERMINAÇÃO DE METAIS EM GASOLINA

Diferentes técnicas são recomendadas por normativas nacionais e internacionais para a determinação de metais em amostras de combustíveis. As principais técnicas recomendadas pelas agências internacionais (como a *American Society for Testing and Materials* – ASTM) são as técnicas: de luminescência, como a fluorescência de raios X^{22,45,46}; de emissão atômica,

como o plasma acoplado indutivamente^{43,46}; e as técnicas de absorção atômica, como as que utilizam a chama e o forno de grafite como atomizadores.^{11,47}

3.3.1. Espectrometria de absorção atômica

A espectrometria de absorção atômica (*do inglês, atomic absorption spectrometry – AAS*) é uma consolidada técnica para a análise de traços e subtraços.^{45,46} Esta técnica utiliza as interações entre a radiação eletromagnética e a matéria como estratégia para a determinação de diferentes elementos.⁴⁸

Neste contexto, a espectrometria de absorção atômica mensura a quantidade de analito presente na amostra mediante a atenuação de um feixe de radiação monocromática (radiação incidente), o qual atravessa a amostra previamente atomizada (“nuvem atômica”). Tal atenuação ocorre devido à absorção de fótons com determinados comprimentos de onda, desse feixe de radiação, pelos átomos livres do analito.⁴⁹ Como a população de átomos se encontra (segundo uma distribuição de Boltzmann) em um estado de menor energia (estado fundamental), um feixe de radiação monocromática de determinadas frequências, oriundo de uma fonte externa, estimula a transição eletrônica da população de átomos presente neste estado para um de maior energia (estado excitado).^{21,45,50} Consequentemente, a intensidade da

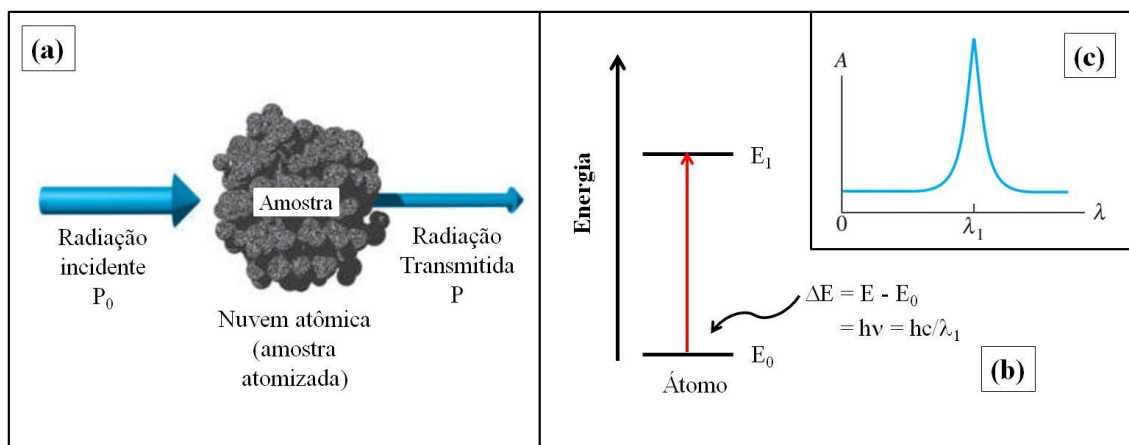


Figura 2. Princípio da espectrometria de absorção atômica. Em (a), a radiação incidente (P_0) é absorvida pelo analito presente na amostra atomizada, resultando em um feixe transmitido de menor intensidade (P). Para que a absorção atômica ocorra, a energia do feixe incidente deve corresponder à diferença de energia entre os orbitais atômicos de um dado elemento, sendo isto mostrado em (b). Em (c) é mostrado o espectro de absorção resultante em função do comprimento de onda. (adaptado de SKOOG, *et al.*⁴)

radiação que atravessa essa “nuvem atômica” e que chega ao detector (radiação transmitida) será menor que a intensidade da radiação emitida pela fonte.^{21,45,46} Na Figura 2 é demonstrado o princípio da absorção atômica, acima descrito.

Cada elemento absorve mais intensamente em um determinado comprimento de onda específico. Por exemplo, a população de átomos no estado fundamental do Pb^0 absorve mais intensamente em 217,000 nm, enquanto que a população de elétrons do Ni^0 no mesmo estado absorve em 232,003 nm. Tal fato caracteriza a técnica como altamente específica para cada elemento determinado, uma vez que consegue diferenciá-los pelos comprimentos de onda específicos que cada um destes absorve.^{21,45}

Na espectrometria de absorção atômica, a propriedade monitorada pelo espectrômetro é a intensidade do feixe de radiação, antes e depois de passar pela nuvem atômica da amostra contendo o analito.⁴⁵ Esta informação é expressa na forma de transmitância (T) que, por sua vez, é a razão entre a intensidade do feixe de radiação transmitido após ter passado pela amostra atomizada (P) e a intensidade inicial desse feixe incidido sobre esta (P_0). Este princípio é demonstrado na Figura 2 e traduzido matematicamente na Equação 1.⁴⁵

$$T = P/P_0 \quad \text{Eq. (1)}$$

A relação entre a atenuação da radiação e a quantidade de analito é conhecida como lei de absorção ou lei de Beer-Lambert representada pela Equação 2. Sendo, A a absorvância, a qual é o logaritmo negativo da transmitância (T); ϵ a absorvidade molar; b o comprimento do caminho óptico; e c a concentração do analito.⁴⁵

$$A = -\log_{10} T = \epsilon bc \quad \text{Eq. (2)}$$

A absorvância (A), acima definida, consiste efetivamente na resposta fornecida pelo espectrômetro, ou seja, no sinal analítico. De fato, a razão das intensidades do feixe de radiação medidas (transmitância) é convertida eletronicamente em absorvância pelo próprio sistema de processamento do equipamento.

Na Figura 3 está apresentada a configuração típica de um espectrômetro de absorção atômica de forma esquemática. Nesta Figura estão presentes os componentes básicos para que seja possível a mensuração, sendo eles: uma fonte de radiação, lentes colimadoras, um atomizador, um monocromador (o qual isola o comprimento de onda de interesse), um detector, um sistema de processamento do sinal e um sistema de armazenamento de dados.

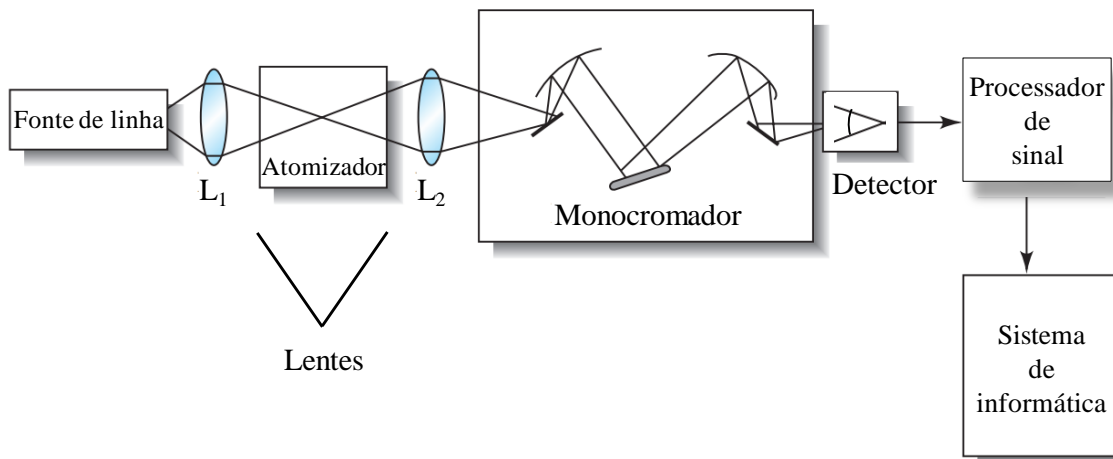


Figura 3. Esquema típico de um espectrômetro de absorção atômica (adaptado de SKOOG *et al.*, 2013).

A fonte de radiação monocromática mais empregada na espectrometria de absorção atômica é a lâmpada de cátodo oco (do inglês, *hollow cathode lamp* – HCL). Esta, também conhecida como fonte de linha (do inglês, *line source* – LS), fornece a radiação necessária para a medida do sinal analítico (absorvância), como foi definido anteriormente.^{21,45} O ânodo desta lâmpada é constituído de tungstênio enquanto que o cátodo é produzido com o próprio analito, ambos selados no interior de um bulbo de vidro preenchido com um gás inerte (Ar ou Ne).^{21,45} Na Figura 4 é mostrada a representação de uma HCL convencional.

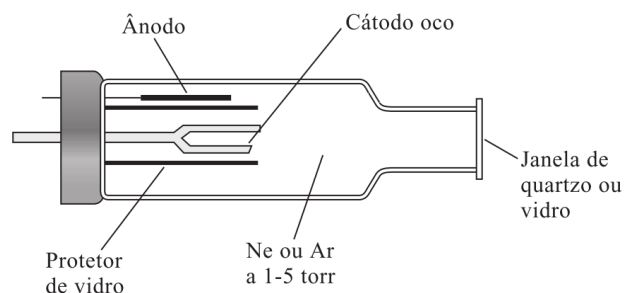


Figura 4. Representação esquemática de uma lâmpada de cátodo oco. (adaptada de SKOOG *et al.*, 2013⁴⁵)

Para empregar a espectrometria de absorção atômica como técnica de mensuração, o analito deve estar livre da matriz da amostra, na forma de átomos no estado gasoso fundamental.^{21,46} Esta restrição é contornada empregando-se um atomizador, o qual decompõe a amostra, produzindo uma fase gasosa composta apenas por átomos (atomização). Há

diferentes tipos de atomizadores, dentre eles os mais empregados são os atomizadores de chama e os atomizadores eletrotérmicos (cela de quartzo e forno de grafite).^{21,45}

O emprego da atomização com forno de grafite na espectrometria de absorção atômica (GF AAS) teve início com os estudos de L'vov em 1956, e após importantes simplificações desenvolvidas por Massmann em 1965, e correções propostas por Slavin em 1981 foi possível empregar, de forma mais adequada, este dispositivo como atomizador.⁵¹ As principais vantagens do emprego do forno de grafite como atomizador, ante ao atomizador de chama, são: a elevada sensibilidade, a possibilidade de pré-concentração do analito (coleta), fácil automatização e elevada abrangência quanto aos estados físicos da amostra (análise de amostras nos estados sólido, líquido ou gasoso), dependendo do método a qual esta será submetida.^{21,45}

Ressalta-se que o desenvolvimento da espectrometria de absorção atômica para fins quantitativos sucedeu mediante os esforços de *sir* Alan Walsh e colaboradores a partir de 1955, sendo inicialmente empregado um atomizador de chama (F AAS) no desenvolvimento dos primeiros espectrômetros de absorção atômica.^{48,49,51}

3.3.2. Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua

A espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) constitui uma redefinição da espectrometria de absorção atômica convencional, sendo uma ferramenta extremamente útil na análise de diversos tipos de amostra, principalmente aquelas com matrizes complexas.^{49,50} Aprimorar a técnica de AAS e contornar algumas desvantagens, como a necessidade do uso uma lâmpada de cátodo oco para cada elemento e corrigir algumas interferências difíceis de serem eliminadas pelos métodos de correção tradicionais, foram a força motriz para o avanço e desenvolvimento dessa renomada técnica analítica.⁵⁰

O primeiro espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua comercial foi introduzido no mercado somente em 2004, sendo empregada a chama como atomizador.^{49,50} As principais mudanças instrumentais em relação ao equipamento de AAS convencional consistiram na substituição das lâmpadas de cátodo oco por uma única lâmpada de arco curto de xenônio, do monocromador de baixa e média resolução por um monocromador duplo de alta resolução e na substituição da fotomultiplicadora por um detector multicanal de silício com 588 pixels (unidades fotossensíveis desse detector).⁴⁹

A lâmpada arco curto de alta pressão de xenônio consiste em uma fonte de radiação de alta intensidade, cuja emissão compreende a faixa contínua entre 190 e 900 nm, operando em modo *hot spot* (modo caracterizado por um ponto de plasma extremamente concentrado próximo à superfície do cátodo de tungstênio).⁵² A lâmpada é operada a uma potência de 300 W e é constituída por dois eletrodos de tungstênio cuja distância é de 1 mm entre si. A intensidade de emissão dessa lâmpada excede a de uma HCL convencional de 1 a 3 ordens de magnitude.⁴⁹ Devido à alta intensidade de emissão dessa lâmpada, há uma melhora significativa na razão sinal-ruído (S/N), o que faz com que a detectabilidade nessa técnica seja melhorada consideravelmente.⁴⁹

O monocromador duplo de alta resolução (*double echelle monochromator* – DEMON) consiste em um prisma Littrow e por uma rede de difração *echelle*. O prisma desempenha um papel de pré-dispersor, selecionando a parte do espectro de interesse do feixe de radiação, e a rede *echelle* fornece a alta resolução do intervalo espectral selecionado.^{49,52} Para a seleção do comprimento de onda, ambos os componentes (prisma Littrow e rede *echelle*) giram, por meio de motores de passos. Esses motores de passos são regulados corretamente por meio de um sistema de ajuste automático promovido pelo monitoramento de linhas específicas geradas a partir de uma lâmpada interna de Ne.^{49,53}

Como detector, foi utilizado um dispositivo de carga acoplado (do inglês, *charge coupled device* – CCD) o qual consiste em um detector multicanal de silício com 588 pixels de arranjo linear, cada um atuando como um detector independente. Contudo, apenas 200 pixels são usados com propósitos analíticos, os demais são utilizados para o monitoramento e ajuste de componentes internos do equipamento.^{52,54} A utilização do CCD como detector possibilita a introdução do comprimento de onda como uma terceira dimensão à medida do sinal de absorvância pelo tempo (espectro tridimensional).⁴⁹ Desta forma, é possível obter informações a respeito de interferências espectrais, uma vez que o detector possibilita a visualização da vizinhança espectral da linha de interesse.^{49,50} Todavia, a possibilidade dessa visualização também permite a realização de determinações multielementares, quando uma linha de absorção secundária de outro analito se enquadra, exatamente, na janela espectral sob avaliação.⁴⁹

Com essa nova configuração outras vantagens podem ser sumarizadas, tais como: (i) ampliação da faixa de calibração (com variações de até cinco ordens de grandeza); (ii) melhor desempenho analítico na determinação de elementos-traço em amostras complexas; (iii) correção automática para todos os eventos contínuos (que influenciam todos os pixels do

detector CCD da mesma maneira) dentro da faixa espectral observada; (iv) análise multielementar sequencial, sequencial rápida e simultânea.^{49,53,55}

Na Figura 5 é mostrada a configuração típica de um espectrômetro de alta resolução descrito anteriormente.

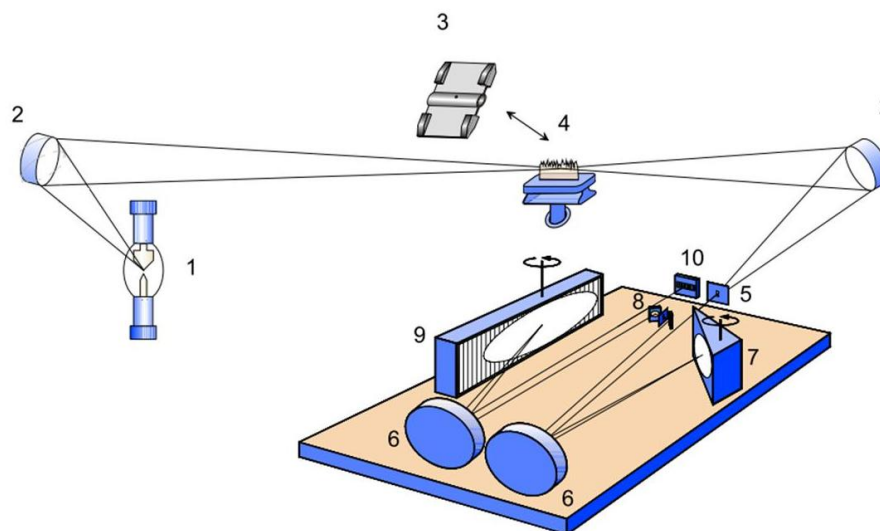


Figura 5. Esquema demonstrando a configuração típica de um HR-CS AAS equipado com o monocromador duplo de alta resolução. (1) lâmpada de arco curto de xenônio; (2) espelhos elípticos, (3) atomizador de forno de grafite; (4) atomizador de chama; (5) fendas de entrada; (6) espelhos parabólicos; (7) prismas; (8) espelhos dobráveis e fenda intermediária; (9) grades echelle; e (10) detector CCD. (adaptado de WELZ, 2005⁵⁰)

O espectrômetro de alta resolução é controlado por um software que permite o reprocessamento total dos dados após a leitura, o que é particularmente útil uma vez que uma grande quantidade de informações é obtida com apenas uma mensuração.^{49,50,52} Uma importante característica do software é a capacidade de correção automática de interferências espectrais por eventos contínuos, ou seja, eventos que afetam de maneira similar todos os pixels do detector.^{50,54} Outra vantagem apresentada pelo software consiste no armazenamento de informações relacionadas ao espectro de referência. Isto possibilita a correção de fundo pelo método dos mínimos quadrados (do inglês, *least-square background correction* – LSBC) dos espectros de amostras que apresentam interferência pela formação de estruturas finas geradas, comumente, por moléculas diatômicas.⁵⁰

Por fim, o exemplo mais recente na aplicação da HR-CS AAS, para a determinação de metais em combustíveis, foi a determinação de Pb total em gasolina, mediante a diluição dessa amostra com diferentes solventes orgânicos.⁵⁶ Nesse trabalho foram estudadas as prováveis fontes de erro, buscando explicar a falta de exatidão provocada por esses solventes

na determinação de Pb em diferentes amostras de gasolina, usando a HR-CS F AAS e comparando os resultados com um LS AAS.

3.4. MÉTODOS DE PREPARO DE AMOSTRA PARA A DETERMINAÇÃO DE ELEMENTOS-TRAÇO EM AMOSTRAS DE GASOLINA

Neste tópico serão abordadas as principais formas de preparo de amostra de combustíveis para a determinação de metais por diferentes técnicas espectrométricas. Primeiramente, será descrita a análise direta de combustíveis com suas vantagens e obstáculos. A seguir, diferentes métodos relatados na literatura para a introdução de amostras de combustíveis serão descritos, bem como sua estabilização (tanto da matriz, quanto do analito). Por fim, serão discutidos métodos que utilizam extração em fase sólida, como os que empregam papel-filtro e cromatográfico ou, ainda, sorventes sólidos derivados de celulose, os quais permitem a extração/pré-concentração de diferentes analitos.

3.4.1. Análise direta de amostras de gasolina

A análise direta de gasolina apresenta um elevado grau de dificuldade para a maioria das técnicas analíticas apresentadas^{22,42}, uma vez que as propriedades físico-químicas, inerentes aos componentes orgânicos desta amostra, desempenham um papel crucial como interferentes. Há apenas alguns trabalhos que envolvem a análise direta de combustíveis^{3,57,58} para a determinação de metais, contudo alguns cuidados devem ser tomados.

Vários obstáculos envolvendo a análise direta de amostras de gasolina estão associados às seguintes propriedades físico-químicas desta amostra: (i) a alta pressão de vapor da amostra que pode alterar a concentração do analito devido à volatilização de sua matriz durante as análises, produzindo resultados com baixa precisão;^{3,22} (ii) a baixa viscosidade e a tensão superficial da gasolina que podem espalhar a amostra excessivamente sobre o tubo durante as etapas térmicas dentro do forno de grafite quando são utilizados atomizadores de aquecimento longitudinal;^{3,17} (iii) como os combustíveis líquidos são imiscíveis em água, é necessário o uso de padrões orgânicos de preço elevado para uma calibração adequada, embora esses padrões geralmente não representem as espécies do analito presentes na amostra.^{3,59} O elevado teor orgânico da amostra de gasolina, também, dificulta a análise direta nas técnicas espectrométricas que empregam a chama (AAS) e o plasma (ICP) uma vez que essa carga orgânica pode desestabilizar a chama (tornando-a em uma chama rica em combustível) ou ainda extinguindo o plasma (devido a formação de composto poliatômicos

com o Ar). Outro problema presentes nessas técnicas são as interferências físicas geradas pelas características da amostra de gasolina, as quais afetam a nebulização e transporte até a chama ou o plasma.^{3,14} Devido a isso, diversos tratamentos de amostras foram desenvolvidos com o intuito de atenuar esses problemas, sendo estes descritos a seguir.

3.4.2. Métodos de preparo de amostras de gasolina

Para contornar as dificuldades geradas pelas propriedades físico-químicas da gasolina na análise direta, discutidas no tópico anterior, diferentes tratamentos de amostras foram desenvolvidos para diferentes técnicas analíticas. Esses tratamentos de amostra, geralmente, envolvem expor as amostras a procedimentos que as tornam mais compatíveis com a instrumentação disponível para análise.³ De fato, esses procedimentos fazem com que as propriedades físico-químicas da amostra sejam alteradas fazendo com que esta possua propriedades próximas as de uma solução aquosa, possibilitando assim a sua introdução no equipamento para a medida.

Quando se trata da escolha do melhor preparo de amostra (para a gasolina), diferentes fatores devem ser levados em consideração, tais como: a técnica analítica que será empregada, a natureza da amostra, o analito e a sua concentração (estimativa), a exatidão e a precisão requeridas, a disponibilidade de equipamento, reagentes, e o custo da análise.⁶⁰ Tendo em conta esses fatores, os seguintes preparos de amostra podem ser avaliados para amostras de gasolina: diluição com solvente orgânico, mineralização completa, emulsão/microemulsão, e adição de solução oxidante.³

A adição de solvente orgânico é o procedimento mais simples proposto, sendo também conhecido como método direto (*dilua-e-determine*).^{3,56,61} Esse preparo é recomendado pela norma ASTM D3237^{47,56} para a determinação de Pb total em gasolina automotiva no intervalo de concentração de 2,5 a 25 mg L⁻¹. Os solventes normalmente empregados nesse procedimento são: o tolueno, o xileno ou a metil-isobutilcetona (do inglês, *methyl isobutyl ketone* – MIBK)^{3,47,56}

O uso da mineralização (decomposição ou digestão) geralmente é a primeira abordagem quando se trata de preparo da amostra. Por este método, é possível atenuar os problemas associados com matrizes orgânicas e solventes, permitindo a utilização de padrões aquosos para a calibração.^{3,62} Por meio deste procedimento é possível preparar um número relativamente grande de amostras. No entanto, métodos convencionais de mineralização como os métodos de combustão e dissolução ácida, entretanto, são morosos e incluem o risco de

contaminação, e ainda, perdas de analito são esperadas, quando realizados em sistema aberto.³ Outra possibilidade é decomposição por via úmida assistida por radiação de micro-ondas, a qual tem como vantagens: o menor tempo gasto para a decomposição da amostra, necessidade de menor massa de amostra (microanálise) e menor geração de resíduos.^{3,63} No entanto, o uso de pouca amostra também é uma desvantagem, uma vez que deteriora a detectabilidade do método, e problemas devidos à falta de micro-homogeneidade começam a se tornar críticos.⁶⁴

Definitivamente, entre os procedimentos de preparo de amostras, a introdução direta de amostras de gasolina na forma de emulsões ou microemulsão nos equipamentos de medida está se tornando uma alternativa amplamente aceita para análises de traços nessas amostras.^{65–67} No entanto, os analitos nestes sistemas são, inevitavelmente, diluídos e o teor de material orgânico é elevado, uma vez que a amostra de gasolina é, comumente, estabilizada na fase aquosa pela adição de um agente emulsionante (surfactante).^{3,65} Uma abordagem análoga é medir a fase aquosa obtida a partir de um procedimento de quebra de emulsão (ou de microemulsão).^{66,68} A extração induzida por quebra de emulsão ou microemulsão (*extraction induced by emulsion/microemulsion breaking* – EIEB/EIMB) estabiliza e extrai os analitos, oriundos da amostra de combustível, para a fase aquosa, separando-os da matriz. Além disso, por este método, é possível pré-concentrar os analitos, permitindo a medição de metais, em nível de traço, em amostras de combustíveis.^{66,69} No entanto, o método de equiparação de matriz é necessário como procedimento de calibração em alguns casos, devido à composição variável de cada amostra causar sérios problemas no processo de calibração, como relatado na literatura.^{66,70}

Por fim, a adição de solução oxidante como procedimento de preparo e estabilização do analito, é outra abordagem relatada na literatura.³ Nesse procedimento, ocorre a conversão dos diferentes compostos organometálicos dos analitos, presentes no combustível, para as suas respectivas formas inorgânicas, por meio da adição de uma solução oxidante.^{3,56} Esse procedimento busca superar a incompatibilidade da amostra orgânica com as soluções-padrão aquosas.³ As soluções oxidantes normalmente empregadas são: ácidos inorgânicos fortemente oxidantes ou soluções saturadas de halogênio, comumente soluções de iodo.^{3,56} Esse procedimento é recomendado pela norma ASTM D3341 para a determinação de Pb total no intervalo de concentração de 0,026 a 1,3 g L⁻¹.⁷¹

3.4.3. Uso de resinas modificadas, de papel, e de derivados de celulose como suporte para a extração/pré-concentração de metais

Nos últimos anos, métodos que envolvem procedimentos de pré-concentração para a quantificação de elementos-traços em amostras de gasolina automotiva têm sido cada vez mais estudados.^{3,72} Nesses procedimentos, normalmente diferentes fases sólidas são modificadas com grupos funcionais para a extração de espécies metálicas. Contudo, o principal problema relacionado ao desenvolvimento e implementação desses procedimentos na análise do combustível automotivo é a dificuldade em manter o grupo funcional ligado à fase sólida, devido a lixiviação provocada por este tipo de amostra.

Nomngongo *et al.*⁴² desenvolveram um procedimento de extração em fase sólida (do inglês, *solid-phase extraction* – SPE) para a separação simultânea e pré-concentração de traços de Cd, Cu, Fe, Pb e Zn em gasolina usando um derivado de celulose como sorvente. Santos *et al.*⁷² desenvolveram um procedimento para determinar Cu, Fe, Pb e Zn em amostras de gasolina automotiva que se baseou na pré-concentração desses metais empregando uma resina modificada (*Amberita*), seguida pela dessorção com uma solução ácida.

O uso de papel para a determinação de metais em nível de traço teve início na análise de sangue em meados de 1963.⁷³ Resano *et al.*⁷³ empregaram a deposição de amostra em papel-filtro para a determinação de Pb em amostras de sangue e, posteriormente, Rello *et al.*⁷⁴ para a determinação simultânea de Mo e Ti em amostras de urina. Com o passar dos anos, o desenvolvimento de métodos que envolvem o uso de papel, devido ao baixo custo e a simplicidade, foram aplicados não somente para a análise de materiais biológicos. Nomura *et al.*⁷⁵, por exemplo, buscaram desenvolver padrões de calibração sintético de Cu e de Zn por meio da secagem de padrões aquosos em papel-filtro. Teixeira *et al.*²² desenvolveram um método no qual envolvia a secagem de amostras de gasolina em discos de papel-filtro celulósico para determinação de Cu e Fe usando fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDXRF). Por este método, os analitos eram pré-concentrados nesse sorvente celulósico e, após uma etapa de aquecimento, as determinações eram realizadas. Teixeira *et al.*⁷⁶ realizaram o mesmo procedimento para a determinação de Cu, Ni, e Zn em etanol combustível, entretanto, utilizando papel cromatográfico com grupos funcionais trocadores de íons ligados à celulose presente nesse papel.

Como relatado na literatura^{22,73,74,77}, o uso de papel-filtro apresenta várias vantagens, sendo uma ferramenta simples e de baixo custo para o armazenamento e o transporte de analitos presentes em diferentes amostras. Além disso, esse sorvente também permite a pré-

concentração de diferentes analitos, uma vez que um grande volume de amostra pode ser utilizado.⁷⁴

O número reduzido de estudos relacionados à extração de metais (em nível de traço e subtraço) de amostras de gasolina, bem como os problemas técnicos que estes causam (como a formação de goma) e da poluição por estes gerada^{22,40,42,76}, justificam, assim, a investigação de novos métodos para determinação de metais em gasolina, como o desenvolvido neste trabalho.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1. INSTRUMENTAÇÃO

O espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua modelo contrAA 700 (Analytik Jena AG, Jena, Alemanha) foi empregado para a determinação elementar de Pb e Ni, durante todo este trabalho. Este instrumento é equipado com uma lâmpada de arco curto de xenônio de alta intensidade como fonte primária de radiação, operando no modo *hot-spot* e emitindo um espectro contínuo entre 190 e 900 nm. A alta resolução foi obtida mediante um dispositivo de carga acoplada (CCD), o qual consistia em um detector multicanal de silício com 588 pixels – 200 dos quais são utilizados para fins analíticos (janela espectral), exibindo o ambiente espectral adjacente a linha de absorção analítica – e um monocromador duplo (*double echelle monochromator* – DEMON) composto por um prisma e uma rede *echelle*, sendo a resolução de 1,24 pm por pixel a 220 nm. O ajuste dos comprimentos de onda avaliados foi realizado usando o *software* do próprio equipamento (Aspect CS 2.1.2.0 – Analytik Jena).

Para a calibração externa, foram utilizadas as linhas de absorção principais do Pb (217,000 nm) e do Ni (232,003 nm). Quando empregado o método do padrão interno, a avaliação dos sinais analíticos tanto para o analito como para o padrão interno foi realizada simultaneamente. Isto foi possível ajustando o pixel central (CP - do inglês, *central pixel*) da janela espectral para os comprimentos de onda de 216,957 nm na determinação de Pb, e 231,096 nm na determinação de Ni nas amostras. Desta forma, foi possível monitorar o intervalo de 216,832 nm a 217,080 nm, no qual se encontram as linhas de absorção do Pb (217,000 nm - linha de absorção principal) e do Tl (216,855 nm - linha de absorção secundária com uma sensibilidade relativa de 2,3%); e o intervalo de 230,972 nm a 231,219 nm, em que se observam as linhas de absorção do Ni (231,096 nm - linha de absorção secundária com uma sensibilidade relativa de 59%) e do Sb (231,147 nm - linha de absorção secundária com uma sensibilidade de 34%).

Três pixels foram avaliados e aplicados para as medidas ao longo deste trabalho. Na calibração externa os pixels 100, 101 e 102 (CP±1) foram monitorados para ambos os analitos. Enquanto que na calibração pelo método do padrão interno, os pixels avaliados foram o 22, 23 e 24 para o Pb; 135, 136 e 137 para o Tl; 100, 101 e 102 para o Ni; e 140, 141 e 142 para o Sb. Na Tabela II são apresentados os comprimentos de onda e os pixels usados nas diferentes formas de calibração descritas anteriormente. A absorvância integrada (área do

pico de absorvância *versus* tempo, em segundos) foi utilizada exclusivamente como sinal analítico para a avaliação e quantificação dos analitos.

Tabela II. Comprimento de ondas e pixels avaliados em função da forma de calibração empregada.

Analito/ padrão interno	Calibração externa		Método do padrão interno	
	Comprimento de onda, nm	Pixels	Comprimento de onda, nm	Pixels
Pb	217,000	100, 101 e 102	217,000	22, 23 e 24
Tl	-	-	216,855	135, 136 e 137
Ni	232,003	100, 101 e 102	231,096	100, 101 e 102
Sb	-	-	231,147	140, 141 e 142

As medidas foram realizadas empregando tubos de grafite de aquecimento transversal (sem orifício de dosagem – Analytik Jena), como atomizadores. Estes tubos eram recobertos com carbono pirolítico e equipados com uma plataforma móvel para análise de sólidos (Analytik Jena). As amostras sólidas foram pesadas em uma microbalança M2P (Sartorius, Göttingen, Alemanha) diretamente nas plataformas de análise de sólidos (SS). Estas foram introduzidas dentro dos tubos de grafite empregando o sistema de introdução de amostra manual SSA 6 (Analytik Jena), o qual consiste em um trilho e uma pinça previamente ajustadas.

O argônio com uma pureza de 99,996% (White Martins, São Paulo, Brasil) foi usado como gás de proteção e de purga. Durante a etapa de pirólise a vazão de argônio foi mantido no mínimo ($0,1 \text{ L min}^{-1}$) e na etapa de atomização esta vazão foi interrompido.

4.2. MATERIAIS, REAGENTES E SOLUÇÕES

Todos os reagentes utilizados neste trabalho eram de grau analítico. A água ultrapura ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida à partir de um sistema de purificação de água Milli-Q[®] (Millipore - Bedford, EUA) foi utilizada para preparar as soluções-padrão aquosas.

Ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha) e n-propanol (Merck) foram empregados no preparo das soluções e das amostras. O ácido nítrico (HNO_3) foi purificado por destilação *sub-boiling* em um destilador de quartzo (Marconi – São Paulo, Brasil).

As soluções-padrão de Pb e Ni utilizadas na calibração externa foram preparadas em meio aquoso a partir de diluições sucessivas das soluções-estoque Specsol[®] de 1000 mg L^{-1}

dos respectivos analitos (Quimlab – Jacareí, Brasil) para um intervalo de concentrações de 5,0 a 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$. As soluções aquosas foram acidificadas com HNO_3 0,014 mol L^{-1} .

Os padrões orgânicos empregados foram sais de Pb e Ni dissolvido em óleo mineral (como ciclohexanobutirato) de concentração 1000 mg kg^{-1} Conostan[®] (SCP Science – Quebec, Canadá). Alíquotas desses padrões foram pesadas e diluídas em n-propanol (Merck – Darmstadt, Alemanha), preparando-se as soluções intermediárias de 500 $\mu\text{g kg}^{-1}$ para ambos os analitos, e sendo estas utilizadas para fortificar as amostras para os testes de recuperação.

Alíquotas das soluções-estoque de 1000 mg L^{-1} Specsol[®] (Quimlab) de Tl e Sb foram diluídas em n-propanol e adicionadas tanto nas soluções-padrão quanto nas amostras de gasolina como padrões internos para a determinação de Pb e Ni, respectivamente, quando usada a calibração pelo método do padrão interno.

O volume de 20 μL das soluções de trabalho era introduzido manualmente, com o auxílio de uma micropipeta, na plataforma de grafite para medição. O modificador químico foi preparado a partir de uma solução aquosa de 10 g L^{-1} de Pd – presente como $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ em HNO_3 a 15% (v v^{-1}) – (Merck), a qual foi diluída 1:100 (v:v) e mantida na geladeira quando não utilizada. A massa de Pd otimizada e depositada manualmente na plataforma de grafite foi de 1 μg em um volume de 10 μL (0,1 g L^{-1}).

A exatidão do método foi avaliada por meio de testes de recuperação, pelo emprego de um método comparativo e pela determinação da concentração dos analitos em um material de referência certificado – SRM 1084a Wear-Metals in lubricating oil (NIST - Gaithersburg, EUA - Pb: $101,1 \pm 1,3 \mu\text{g L}^{-1}$; Ni: $99,7 \pm 1,6 \mu\text{g L}^{-1}$). Tolueno (Merck) ou uma amostra de gasolina com baixa concentração dos analitos (concentração abaixo do LOD) foram utilizados para solubilizar e diluir o SRM para a faixa de trabalho linear do método proposto. O tolueno também foi aplicado como solvente para a preparação das soluções-padrão de trabalho (espécies orgânicas) de Pb e Ni para calibração do método comparativo, no qual se emprega o atomizador com filtro de grafite.

4.3. LIMPEZA E DESCONTAMINAÇÃO DO MATERIAL

Os recipientes de armazenagem, a vidraria e os tubos empregados no decorrer deste trabalho foram previamente descontaminados, introduzindo nestes uma solução 1,4 mol L^{-1} de HNO_3 e mantendo em contato pelo período de 24 horas. Após esse período, a solução ácida era retirada e os frascos enxaguados, no mínimo, três vezes com água ultrapura. Em seguida, esses recipientes eram secos em uma capela de fluxo laminar Hexiclean[®] (Biosystem –

Curitiba, Brasil) para a sua posterior utilização. O restante da vidraria utilizada no preparo das soluções foi inserido em uma solução de HNO_3 1,4 mol L^{-1} , seguindo o mesmo procedimento descrito acima.

4.4. AMOSTRAS ANALISADAS

Foram coletadas dez amostras de gasolina automotiva comercial brasileira no estado do Rio Grande do Sul: seis amostras da cidade de Porto Alegre (G1, G2, G7, G8, G9, G10), duas da cidade de Charqueadas (G3, G4) e duas de São Vicente do Sul (G5, G6). Na Tabela III estão descritos o tipo e o local onde as amostras de gasolina automotiva comercial foram coletadas.

As amostras foram armazenadas em garrafas de polipropileno previamente descontaminadas e seladas hermeticamente com filme de vedação Parafilm[®] (Pechiney, Chicago, EUA) e mantidas na geladeira a 4 °C.

Deve-se ressaltar que o etanol anidro é adicionado à gasolina automotiva brasileira como um aditivo oxigenante – a gasolina brasileira contém até 27% (v v⁻¹) de etanol anidro de acordo com a legislação vigente.

Tabela III. Descrição e local onde as amostras de gasolina automotiva comercial analisadas foram obtidas.

Amostra	Descrição	Local
<i>G1</i>	Gasolina comum	Porto Alegre
<i>G2</i>	Gasolina aditivada	Porto Alegre
<i>G3</i>	Gasolina comum	Charqueadas
<i>G4</i>	Gasolina aditivada	Charqueadas
<i>G5</i>	Gasolina comum	São Vicente do Sul
<i>G6</i>	Gasolina comum	São Vicente do Sul
<i>G7</i>	Gasolina comum	Porto Alegre
<i>G8</i>	Gasolina comum	Porto Alegre
<i>G9</i>	Gasolina aditivada	Porto Alegre
<i>G10</i>	Gasolina comum	Porto Alegre

4.5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

4.5.1. Secagem da amostra de gasolina no papel-filtro e procedimento de amostragem

Para prender (fixar) o papel-filtro, restringir a área sobre o papel-filtro onde a amostra será depositada, bem como empregar maiores volumes de amostra, uma fôrma de politetrafluoretileno (PTFE) foi fabricada segundo as dimensões da Figura 6. A fôrma de PTFE foi elaborada em função do papel-filtro empregado neste trabalho, no qual consistia no papel-filtro qualitativo Whatman[®] grau 1 – n^o Cat. 1001-020 – (GE Healthcare Life Sciences – Chicago, EUA) na forma de círculos com diâmetro de 20 mm.

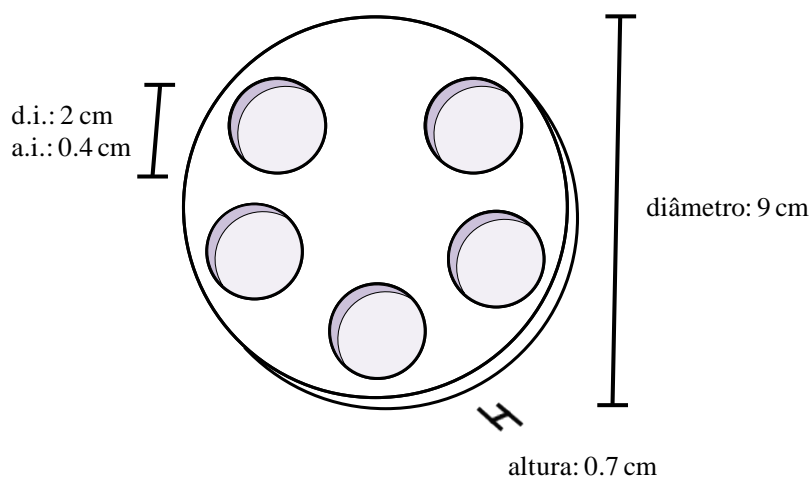


Figura 6. Esquema do molde de PTFE fabricado usado neste trabalho para a deposição e secagem das amostras de gasolina no papel-filtro (d.i.: diâmetro interno e; a.i.: altura interna - para cada célula)

O volume de 1mL de amostra de gasolina era depositado, com o auxílio de uma micropipeta Transferpette[®] (Brand GmbH – Wertheim, Alemanha), sobre o papel-filtro previamente adaptado na fôrma de PTFE (Figura 7a).

Após a deposição da amostra sobre o papel-filtro, a fôrma de PTFE era aquecida sobre uma placa de aquecimento (Velp Scientifica - New York, EUA) para que toda a matriz volátil da amostra de gasolina fosse removida e todos os analitos fossem mantidos no papel-filtro (Figura 7b). Esta secagem foi dividida em duas etapas para evitar o respingo da amostra sobre a fôrma, da seguinte maneira: (1) 1 mL de amostra era depositado no papel-filtro de 20 mm previamente colocado dentro de um compartimento da fôrma de PTFE e mantido durante 10 minutos à temperatura ambiente; e (2) a temperatura da placa de aquecimento era aumentada

para 45 °C e mantida durante 30 minutos. Todas as etapas de secagem eram realizadas dentro uma capela de exaustão. Após a secagem da amostra no papel-filtro, este era pesado em uma balança Europe® (Gilbertini - Milão, Itália - com uma precisão de 0,0001 g) e a massa utilizada no cálculo empregado para a quantificação dos analitos.

Em seguida, a primeira abordagem escolhida para a introdução do papel-filtro impregnado com amostra de gasolina no equipamento foi cortar este em discos menores com um diâmetro de, aproximadamente, 3,0 mm (Figuras 7c e 7d) usando o picotador Harris Micro-Punch® (GE Healthcare Life Sciences - Chicago, EUA), sendo estes armazenados em tubos de microcentrífuga (Eppendorf – Hamburgo, Alemanha) até o momento da análise.

Outra abordagem avaliada foi pulverizar o papel-filtro impregnado com gasolina (Figura 7e). Para isso, após a deposição da amostra sobre o papel-filtro e seguidas as etapas de secagem, adicionou-se 100 µL de HNO₃ bidestilado (14,4 mol L⁻¹) sobre o papel-filtro (disco de 20 mm) com a amostra de gasolina seca posicionado na fôrma de PTFE (conforme a Figura 7b). Após a adição da solução ácida, o sistema foi aquecido a 60 °C durante 10 minutos, até a completa secagem. Posteriormente, o papel-filtro impregnado com a gasolina foi colocado em tubos de microcentrífuga (Eppendorf) e triturado com um bastão de vidro. Somente por meio do uso de HNO₃, o papel-filtro perde seu caráter fibroso e torna-se quebrável, permitindo sua moagem.

No momento da análise, cerca de 0,6 mg da amostra de papel-filtro impregnada com a gasolina (disco de 3,0 mm ou pulverizado) era pesada sobre a plataforma de grafite, sendo depositada sobre esta 10 µL do modificador químico. Após isso a plataforma era inserida no interior do forno de grafite com o auxílio do sistema de introdução de amostra manual SSA 6, e iniciado o programa de temperatura da Tabela IV, previamente otimizado.

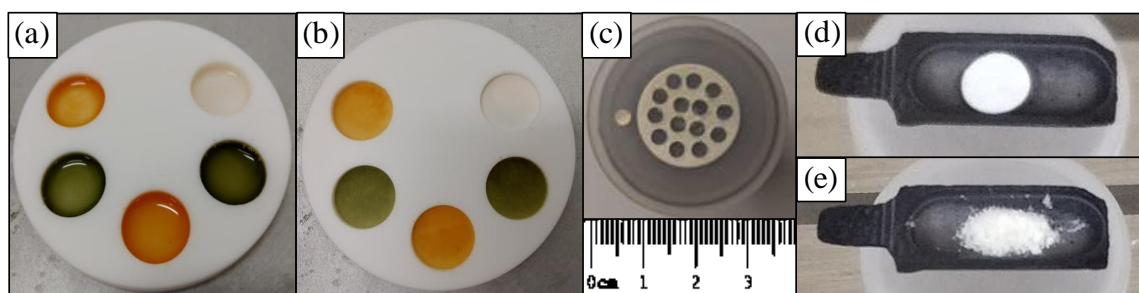


Figura 7. Etapas do procedimento proposto e descrito nesta seção. (a) 1 mL de amostra depositada em cada compartimento sobre o papel-filtro 20 milímetros; (b) Amostra seca no papel após a etapa de aquecimento; (c) Amostragem do papel-filtro de 20 mm do qual foram

cortados discos menores (3 mm); (d) disco de papel de 3 mm e (e) papel-filtro pulverizado na plataforma de grafite para medição.

Tabela IV. Programa de temperatura para a determinação de Pb e Ni em amostras de papel-filtro impregnado com gasolina por HR CS GF AAS.

Etapas	Temperatura, °C	Rampa, °C s⁻¹	Patamar, s	Vazão de Ar, L min⁻¹
Secagem	200 ^a	7 ^a	15 ^a	2,0
	220 ^b	10 ^b	20 ^b	
Pirólise	700 ^a	50 ^a	30 ^a	0,1
	1000 ^b	100 ^b	20 ^b	
Atomização	2200 ^a	3000	4 ^a	0
	2400 ^b		6 ^b	
Limpeza	2300 ^a	1500	3 ^a	2,0
	2500 ^b		4 ^b	

a – valores para a determinação de Pb; e *b* – valores para a determinação de Ni

4.5.2. Material de referência certificado

O material de referência certificado NIST (SRM 1084a, Wear-Metals in Lubricating Oil) foi utilizado para avaliação da exatidão do método desenvolvido. Os analitos determinados foram Pb e Ni. A massa pesada da amostra de referência foi de 0,1200±0,0016 g e diluída em um balão volumétrico de 5 mL com uma amostra de gasolina (G5) com baixas concentrações dos analitos (abaixo do LOD do método). Esta solução, por sua vez, era diluída novamente para uma concentração final dos analitos, a qual estivesse dentro da faixa de trabalho do método.

4.5.3. Método comparativo e configuração do atomizador de filtro de grafite

Para comparar os resultados obtidos pelo método proposto e desenvolvido neste trabalho, foi utilizado o atomizador com filtro de grafite (projetado por Katskov *et al.*²⁰).

Durante a análise pelo método comparativo, as amostras de gasolina eram colocadas uma de cada vez (para obter uma melhor precisão) em copos de PTFE, previamente alocados na bandeja do amostrador automático. Os copos de PTFE eram mantidos fechados entre cada uma das medidas com tampas de polipropileno. Um volume de 40 µL de amostra foi introduzido com o auxílio do amostrador automático MPE 60 (Analytik Jena) no interior da

fibra de grafite do forno (também conhecido como *transversally heated filter atomizer* – THFA), conforme a Figura 8.

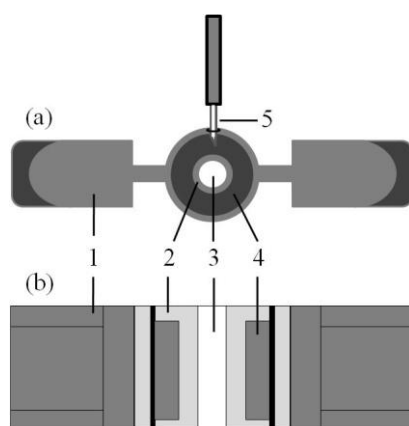


Figura 8. Representação do THFA desenvolvido por Katskov *et al.*²⁰ e usado neste trabalho para o método comparativo. (a) vista em corte transversal e (b) vista superior interna; (1) Forno de grafite sem plataforma; (2) filtro de grafite; (3) zona analítica; (4) fibra de grafite; (5) Ponta do tubo capilar de PTFE na posição de amostragem.

O programa de temperatura otimizado, o qual foi aplicado para a determinação de Pb e Ni empregando o THFA é reportado na Tabela V. Ressalta-se que o THFA foi mantido a 70°C (etapa de pré-secagem) durante a injeção da amostra para evitar que a amostra entrasse em contato com o filtro de grafite prematuramente, conforme recomendado na literatura.^{17,58}

Tabela V. Programa de temperatura otimizado para determinação de Pb e Ni em gasolina usando o THFA.

Étapas	Temperatura, °C	Rampa, °C s ⁻¹	Patamar, s	Vazão de Ar, L min ⁻¹
Pré-secagem	70	70	10	2,0
Secagem 1	110	110	5	2,0
Secagem 2	200	200	10	2,0
Pirólise	600 ^a	120 ^a	20	2,0
	1600 ^b	320 ^b		
Atomização	1500 ^a	3000	4 ^a	0
	2600 ^b		8 ^b	
Limpeza	2450 ^a	1500 ^a	3	2,0
	2650 ^b	1000 ^b		

a – valores para a determinação de Pb; e *b* – valores para a determinação de Ni

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste tópico serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com relação ao emprego de papel-filtro para a pré-concentração e determinação de Pb e Ni oriundos de amostras de gasolina automotiva. Formas de deposição da amostra sobre o papel-filtro, estudos de massa de amostra, seleção dos comprimentos de onda de trabalho, avaliação do método de calibração, avaliação do modificador químico e estudos de otimização serão abordados.

Os resultados obtidos através do método comparativo, o qual emprega o THFA, foram empregados para avaliar a exatidão do método proposto. As vantagens do uso da moagem do papel para as determinações dos analitos serão discutidas em conjunto com informações fornecidas por espectros de infravermelho.

A exatidão do método proposto também foi avaliada através de testes de recuperação e do uso de um material de referência certificado contendo ambos os analitos. Os resultados obtidos da determinação de Pb e Ni em amostras reais serão apresentados nos itens posteriores, comparando com os resultados obtidos por meio da pré-concentração dos analitos no papel-filtro e do método comparativo.

5.1. EXTRAÇÃO DE METAIS POR DEPOSIÇÃO DA AMOSTRA EM PAPEL-FILTRO

Inicialmente, buscou-se depositar a amostra de gasolina diretamente sobre o papel-filtro solto sobre uma superfície plana, contudo alguns problemas foram observados. Devido à baixa tensão superficial da gasolina, as amostras, quando depositadas, espalhavam-se sobre toda a extensão do papel, não se mantendo em uma área fixa. Tal situação inviabiliza a deposição direta prescindindo o emprego de uma fôrma, como será discutido posteriormente. Outro problema encontrado foi que para volumes de amostra maiores que 250 μL o papel começava a flutuar sobre o volume de amostra depositado. Por essas circunstâncias, decidiu-se empregar uma fôrma, na qual fosse possível tanto prender (fixar) o papel-filtro quanto depositar maiores volumes de amostra, sendo esse seco sobre uma área fixa deste papel (seção 4.5.1). Tal abordagem foi baseada nas observações feitas por Rello *et al.*⁷⁴ na determinação de Mo e Ti em urina usando papel-filtro como suporte.

Escolheu-se o PTFE como material para a fôrma, pois, este possui uma conhecida resistência à corrosão química para diferentes solventes, bem como a capacidade de suportar temperaturas de até 260 °C. Antes disso, tentou-se o uso de fôrmas individuais feitas de

polietileno tereftalato (tampas PET), contudo estas se deterioravam como o tempo, e desta forma o seu uso foi descontinuado.

Após a escolha do material da fôrma, investigou-se o tempo necessário para secar 1 mL de amostra de gasolina no papel-filtro, mediante a pesagem da massa do papel-filtro de 20 mm nos tempos de 20, 40 e 60 minutos após a deposição e visível desaparecimento da amostra sobre este sorvente. Na Tabela VI é apresentada a variação da massa do papel-filtro impregnada com a amostra em função do tempo de secagem. Também se investigou o tempo de secagem do mesmo volume de outros solventes (água e propanol).

Em 20 minutos, diferentemente das amostras de gasolina (G4) e de n-propanol, a amostra de água sobre o papel não ficou visivelmente seca (SI), necessitando de um maior tempo sobre a chapa de aquecimento, como é destacado na Tabela VI. Por esta tabela, é possível notar que a partir de 30 minutos a massa de papel-filtro, com a amostra impregnada, começa a ficar constante. De fato, este tempo de secagem foi escolhido e aplicado neste trabalho.

Mediante estudos preliminares, constatou-se que a temperatura de 45 °C é a mais adequada para eliminar toda a matriz volátil da amostra, uma vez que acima desta temperatura a amostra vaporiza com muita turbulência respingando sobre a fôrma de PTFE. Na temperatura de 45 °C a eliminação da matriz é mais branda, contudo, por garantia, a amostra de combustível era depositada sobre o papel e mantida durante 10 minutos na fôrma de PTFE em temperatura ambiente com a capela em funcionamento.

Tabela VI. Estudo de tempo de secagem da amostra sobre o papel-filtro (T: 40 °C)

Etapas	Massa de papel-filtro em gramas		
	Amostra G4	Propanol	Água
Antes da deposição	0,0276	0,0273	0,0268
20 minutos após	0,0475	0,0285	SI*
30 minutos após	0,0312	0,0276	0,0261
60 minutos após	0,0312	0,0276	0,0261

* presença de amostra líquida no compartimento, devido à secagem incompleta (SI).

5.2. SELEÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA E DOS PADRÕES INTERNOS PARA A DETERMINAÇÃO DE Pb E DE Ni EM GASOLINA AUTOMOTIVA

Devido à baixa concentração de espécies metálicas em gasolina automotiva, as linhas de absorção principais do Pb (217,000 nm) e do Ni (232,096 nm) foram utilizadas para a determinação desses analitos por calibração externa.^{3,58,72}

Conforme será discutido posteriormente, a calibração pelo método do padrão interno também foi investigado neste trabalho para determinação de Pb e Ni em gasolina. Para esta forma de calibração, os padrões internos foram escolhidos conforme os pré-requisitos sugeridos na literatura⁷⁸, tais como: propriedades físico-químicas similares entre o analito e o padrão interno; monitoramento simultâneo dos sinais analíticos de ambos os elementos; e ausência de interferência espectral causada pelo padrão interno. Contudo, esses não foram os únicos critérios usados para a escolha dos padrões internos. Outros atributos, como distribuição análoga sobre o papel e comportamentos térmicos semelhantes ou equivalentes (tempos curtos para a formação do vapor atômico), entre o analito e o padrão interno, também foram considerados. Seguindo esses preceitos, o Tl (o qual apresenta uma linha de absorção em 216,860 nm adjacente à linha principal do Pb), foi escolhido como padrão interno para a quantificação do Pb, visto que esse elemento satisfaz todos os critérios acima mencionados (como será discutido na seção 5.6.3).

O mesmo raciocínio foi pensado para a quantificação de Ni aplicando Co como padrão interno, de forma análoga à abordagem realizada por Babos *et al.*⁷⁸. No entanto, as linhas de absorção do Co, adjacentes às linhas do Ni, possuíam uma baixa sensibilidade (no ambiente espectral para ambas as linhas de absorção principal e secundária do Ni), o que exigiria o emprego de uma massa elevada do padrão interno. Levando isso em consideração, o Sb (231,147 nm) foi escolhido como padrão interno para a determinação de Ni, uma vez que estudos preliminares demonstraram que o comportamento dessas espécies no papel-filtro (distribuição) era similar entre si. Neste caso, a linha de absorção secundária de Ni (231,096 nm) foi utilizada.

5.3. AVALIAÇÃO DO USO DE MODIFICADOR QUÍMICO

O uso de um modificador químico altera a forma do sinal analítico (perfil do pico), tornando-o mais nítido e definido (simétrico), bem como retardando sua atomização, como é descrito na literatura^{73,79}. Devido a isso, investigou-se o uso de Pd como modificador químico, uma vez que o seu emprego é amplamente relatado na literatura para a determinação de Pb e

Ni em diversas classes de matrizes^{9,18,80,81}. Como descrito na seção 4.5.1, após a pesagem da amostra sobre a plataforma de grafite, uma alíquota do modificador químico era depositada, com o auxílio de uma micropipeta, sobre a amostra de papel-filtro (disco de 3 mm ou pulverizado). Em seguida, a plataforma, com a amostra e o modificador, era introduzida no interior do forno de grafite, e iniciado o programa de temperatura.

Apenas o emprego do Pd como modificador é suficiente para a condução das mensurações de Pb e de Ni conforme a literatura^{73,80}. Estudos preliminares demonstraram que o uso de $Mg(NO_3)_2$ não apresentava efeito significativo quando empregado em conjunto com o Pd. Devido a isto, neste presente trabalho, todas as mensurações foram realizadas empregando apenas o Pd como modificador químico. No preparo da solução do modificador, uma concentração de 0,05% (v v⁻¹) de Triton X-100 foi mantida, objetivando diminuir a tensão superficial da solução e, assim, espalhando a solução mais uniformemente sobre a superfície da plataforma.

Na Figura 9 é apresentada a variação do sinal analítico para ambos os analitos quando diferentes massas de Pd são empregadas. Neste estudo, foi otimizada a quantidade de Pd necessária para a estabilização (e posterior determinação) de Pb e de Ni para uma solução-padrão dos analitos (Figuras 9a e 9c) e para o papel-filtro impregnado com amostra de gasolina G5, a qual foi fortificada com 20 $\mu g L^{-1}$ de cada analito (Figuras 9b e 9d). Para isso, inicialmente foram empregadas as condições usadas por Resano *et al.*^{73,80} para a quantificação de Pb e de Ni em diferentes amostras. Contudo, algumas condições (como a massa de modificador químico) não se mostraram adequadas para a análise, sendo assim modificadas por meio do emprego de massas maiores de Pd.

Considerando que não houve grande variação nos valores de absorvância no intervalo de massas estudado, a escolha da massa foi feita em função dos perfis dos picos de absorvância (Figura 10) e das precisões apresentadas pelas medidas, todas feitas em quintuplicata. Seguindo esse critério, a massa de 1 μg de Pd foi escolhida e aplicada em todas as medidas neste trabalho. Nesta condição, os sinais de absorvância em função do tempo eram mais estreitos (menor tempo de integração), possuindo um perfil mais simétrico para ambos os analitos (Figura 10), bem como as medidas apresentavam melhores precisões.

Neste trabalho, o volume de 10 μL de solução de modificador foi escolhido e empregado. Para volumes menores, há o aparecimento de um segundo pico (ombro) nos sinais de absorvância, como é mostrado na Figura 11. Tal fato é decorrente da má distribuição do modificador sobre a massa de amostra na plataforma e, conseqüentemente, uma parte do

analito não entra em contato com o modificador, não sendo estabilizado, assim atomizando prematuramente.

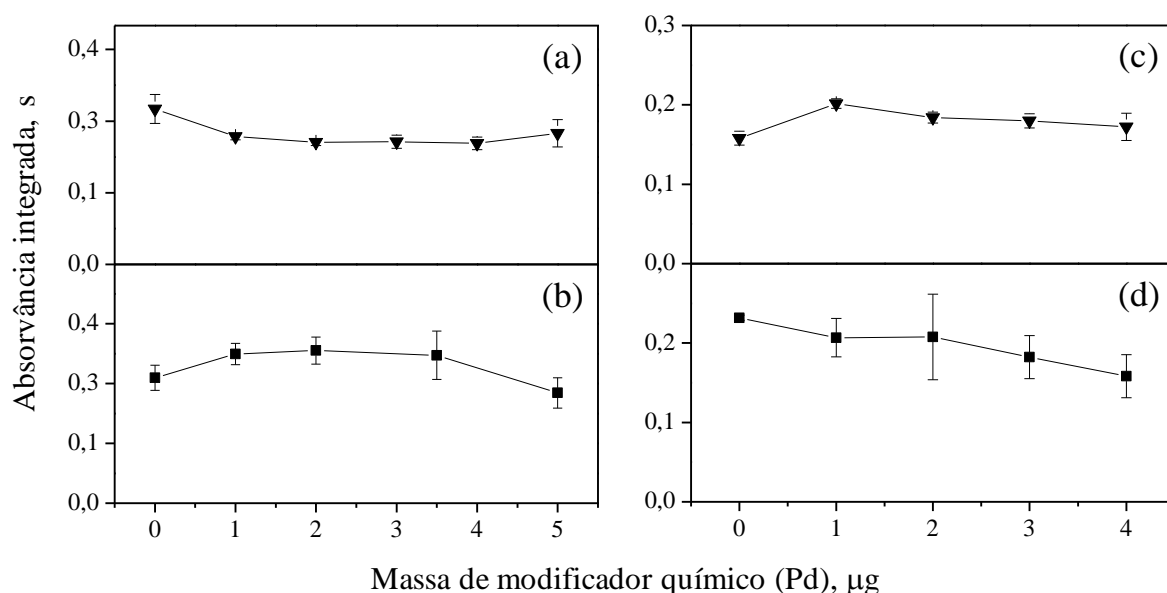


Figura 9. Avaliação da massa de modificador para a determinação de Pb (a,b) e Ni (c,d) por HR-CS GF AAS. (a, c) Solução-padrão: $20 \mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos em meio aquoso; (b, d) Papel-filtro impregnado com amostra G5 fortificada com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito. Volume amostra: 1 mL seco em papel-filtro (massa do disco de 3 mm: 0,6 mg). Volume da solução de Pd: 10 μL . Condições para o Pb: T_p : 700 °C, T_a : 2200 °C, Condições para o Ni: T_p : 1000 °C, T_a : 2400 °C

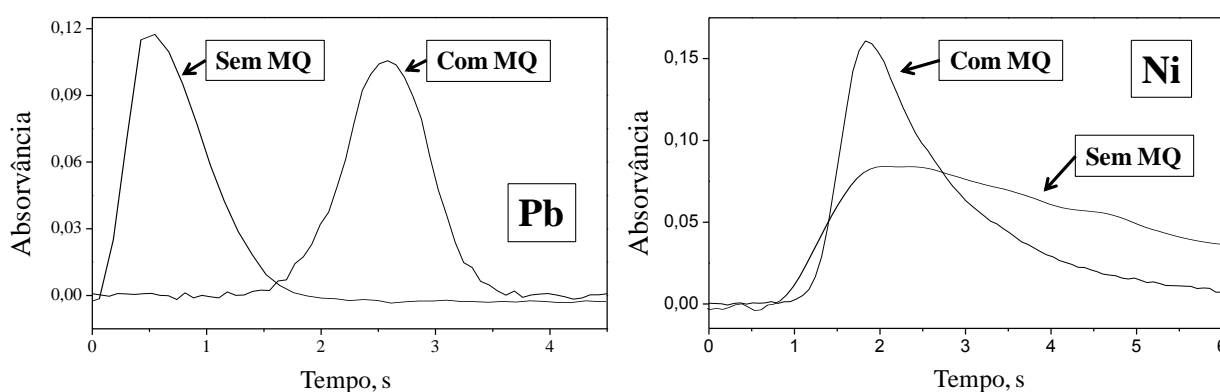


Figura 10. Perfis dos sinais analíticos com e sem modificador químico (MQ) para a determinação de Pb e Ni . Papel-filtro impregnado com amostra G5 fortificada com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de cada analito. Condições para o Pb: T_p : 700 °C, T_a : 2200 °C. Condições para o Ni: T_p : 1000 °C, T_a : 2400 °C. Modificador químico: 1 μg de Pd

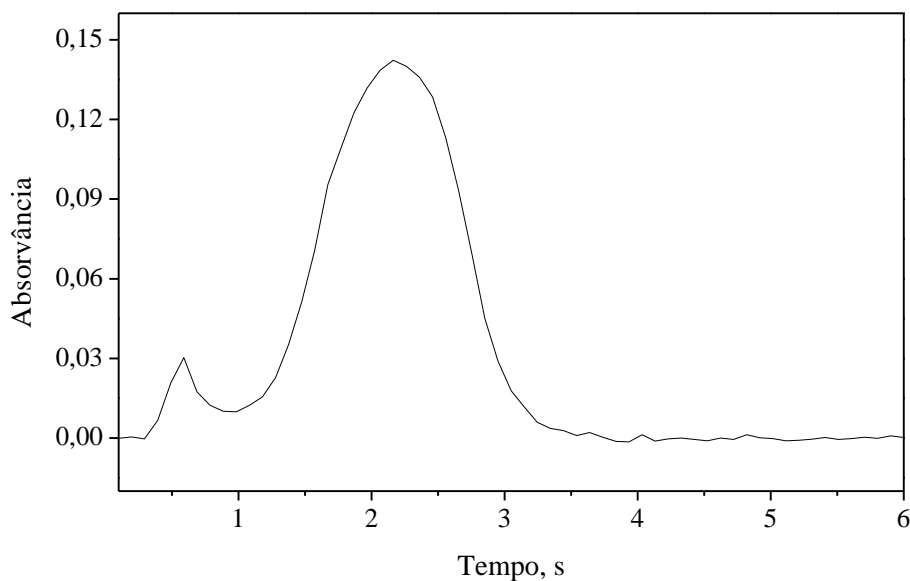


Figura 11. Sinais de absorvância ao se empregar 5 μl de solução de modificador químico (Pd) para a determinação de Pb depositado em papel-filtro. Solução-padrão: 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb orgânico diluído em propanol. Volume de solução-padrão: 1 mL seco em papel-filtro. T_p : 700 $^{\circ}\text{C}$. T_a : 2200 $^{\circ}\text{C}$.

Com base neste estudo preliminar, o tempo de pirólise foi ajustado para 35 segundos, em função da presença de fumaça em tempos menores. O tempo de atomização e de integração do sinal foi ajustado para 4 e 6 segundos (como será apresentado na seção 5.4.2).

5.4. ESTUDOS DE OTIMIZAÇÃO E PROGRAMA DE TEMPERATURA

5.4.1. Otimização das temperaturas de pirólise e de atomização para o método comparativo

O método proposto por Anselmi *et al.*⁵⁸, no qual diversos elementos foram determinados empregando o atomizador com fibra de grafite (THFA), também conhecido como forno-filtro⁵⁹, foi utilizado como método comparativo. Escolheu-se este método uma vez que este alcança um intervalo de concentração similar ao que foi observado pelo método proposto neste trabalho. A configuração do THFA permite a medição direta da amostra, bem como possibilita a introdução de um maior volume de amostra, sem a necessidade do uso de modificador químico. Essas características são algumas das vantagens que este método possui para a análise de soluções orgânicas, como descrito na literatura^{3,20,58}.

As temperaturas de pirólise e atomização para a determinação de Pb e Ni em gasolina automotiva pelo método comparativo foram otimizadas. Na Figura 12 é apresentado o

comportamento térmico do Pb no THFA. No trabalho desenvolvido Anselmi *et al.*⁵⁸, as temperaturas de pirólise e de atomização utilizadas para esse analito foram 600 °C e 1500 °C, respectivamente. A temperatura de pirólise foi mantida como reportado na literatura, contudo, optou-se por empregar a temperatura de atomização de 1600 °C neste trabalho, devido a melhor precisão obtida nesta temperatura.

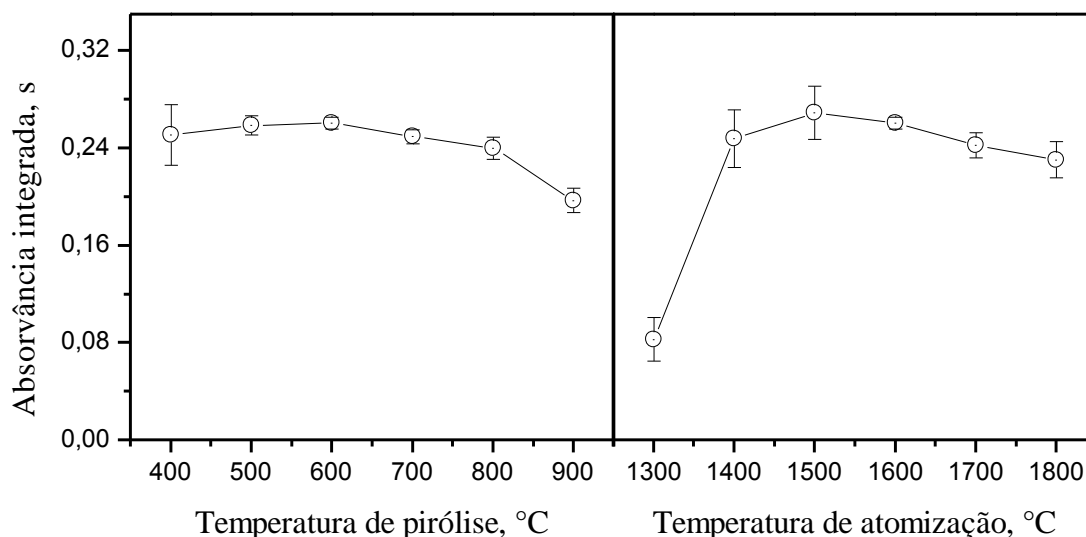


Figura 12. Otimização das temperaturas de pirólise e atomização para a determinação do Pb em gasolina automotiva utilizando THFA (método comparativo). Solução-padrão de 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb (Pb orgânico diluído em tolueno). Volume: 40 μL . Para a pirólise T_p : 1600 °C e para a atomização T_a : 600 °C.

Na Figura 13 é apresentado o comportamento térmico do Ni no THFA. A temperatura de pirólise otimizada foi de 1600 °C, semelhante ao que foi reportado na literatura⁵⁸ Contudo, optou-se por empregar a temperatura de atomização de 2600 °C neste trabalho, devido à melhor precisão obtida, bem como, o incremento significativo do sinal analítico obtido nesta temperatura. Esse comportamento ocorre devido ao prolongamento apresentado pelo sinal analítico do Ni (cauda), sendo este incremento de área (absorvância versus tempo) somado à resposta do equipamento. Tal condição difere do que foi reportado na literatura⁵⁸, na qual a temperatura de atomização utilizada para o Ni foi de 2450 °C.

De acordo com o sugerido na literatura, nenhum modificador químico foi utilizado para a determinação dos analitos em estudo.⁵⁸

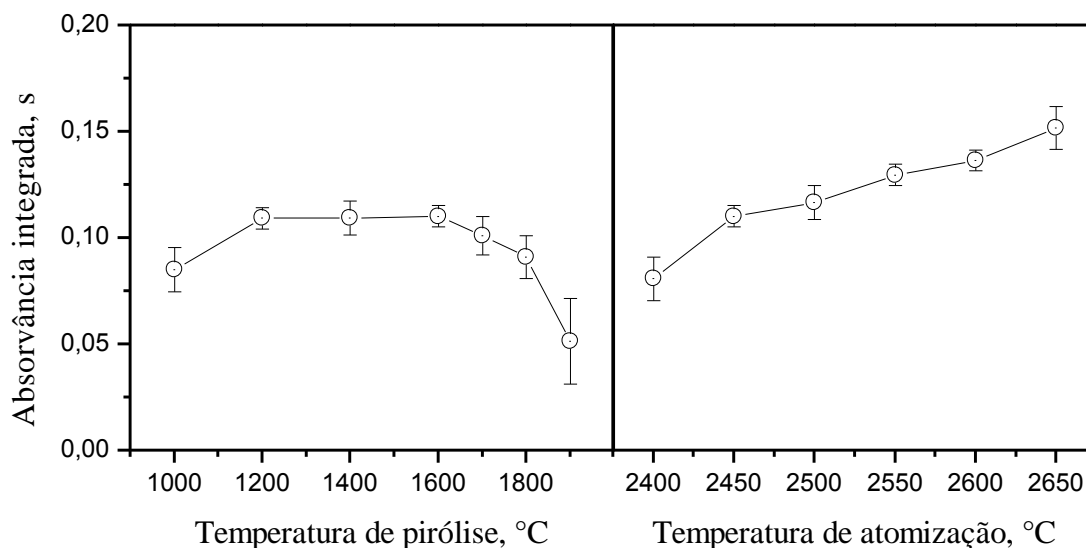


Figura 13. Otimização da temperatura de pirólise e atomização para a determinação de Ni em gasolina automotiva utilizando THFA (método comparativo). Solução-padrão de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni (Ni orgânico diluído em tolueno). Volume: $40 \mu\text{L}$. Para a pirólise Ta: $2450 \text{ }^\circ\text{C}$ e para a atomização Tp: $1600 \text{ }^\circ\text{C}$.

5.4.2. Otimização das temperaturas de pirólise e de atomização para o método proposto

Os comportamentos térmicos do Pb e do Ni foram avaliados mediante estudos de otimização das temperaturas de pirólise e de atomização. O comportamento térmico do Pb foi avaliado no intervalo de temperatura de $500 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1400 \text{ }^\circ\text{C}$, para a pirólise; e de $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ a $2600 \text{ }^\circ\text{C}$, para a atomização. Para o Ni, o intervalo de temperatura avaliado foi de $400 \text{ }^\circ\text{C}$ a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$, para a pirólise e de $2000 \text{ }^\circ\text{C}$ a $2600 \text{ }^\circ\text{C}$, para a atomização.

Na Figura 14 é apresentado o comportamento térmico do Pb. A otimização das temperaturas de pirólise e atomização para esse analito foi investigada para os seguintes sistemas: uma solução-padrão de Pb inorgânico ($20 \mu\text{g L}^{-1}$), uma solução-padrão seca em papel-filtro ($20 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb orgânico em n-propanol); o SRM 1084a diluído a cerca de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb com a amostra G5 (ver Tabela III) e seco em papel-filtro (sendo avaliados os discos de 3 mm e o papel pulverizado com este SRM); e 3 mL da amostra G2 seca em um papel-filtro (pré-concentração com maior volume de amostra).

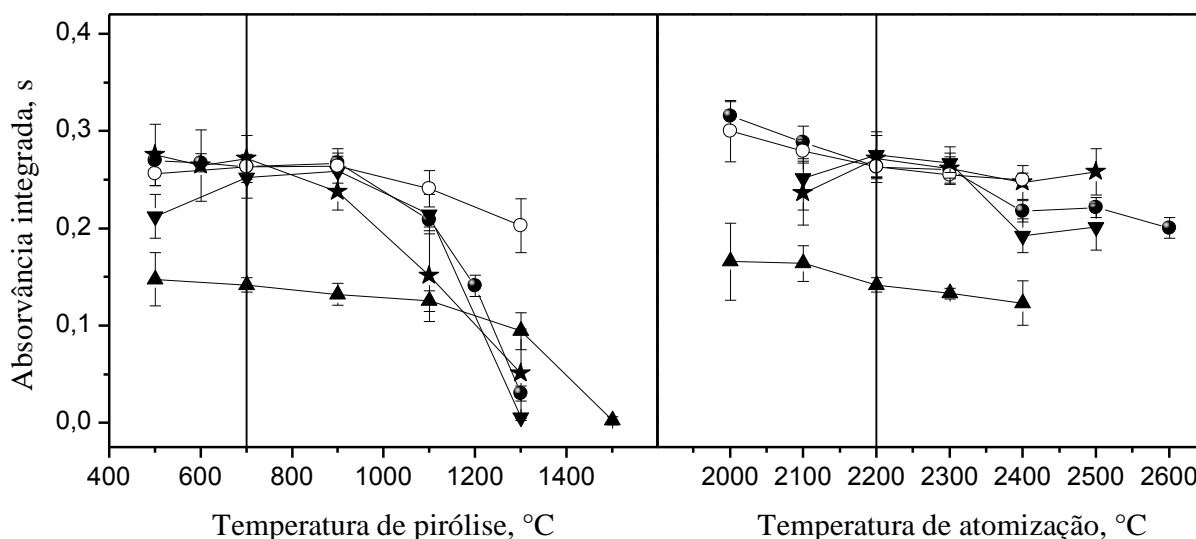


Figura 14. Otimização das temperaturas de (a) pirólise e (b) atomização para a determinação de Pb em gasolina automotiva. (●) Solução-padrão de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb (Pb inorgânico); (★) Solução-padrão de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb (Pb orgânico em n-propanol) seca em papel-filtro; (▼) discos externos de 3 mm e (○) papel-filtro pulverizado contendo 1 mL do SRM 1084a diluído com amostra gasolina e seco em papel ($20 \mu\text{g L}^{-1}$ Pb); e (▲) discos externos de 3 mm do papel-filtro contendo a amostra G2 (3 mL da amostra G2 foi seca – pré-concentração). Modificador químico: $1 \mu\text{g}$ de Pd. As temperaturas otimizadas aplicadas neste trabalho estão destacadas.

Inicialmente, observa-se pela Figura 14 que na etapa de pirólise é formado um patamar entre $600 \text{ }^\circ\text{C}$ e $900 \text{ }^\circ\text{C}$ para todos os sistemas avaliados (com exceção da solução-padrão de Pb orgânico diluído em n-propanol, seca em papel-filtro), havendo uma diminuição do sinal analítico a partir desta temperatura.

Como será abordado posteriormente, quatro amostras apresentaram concentrações de Pb acima do limite de quantificação (seção 5.9). Mediante este fato, uma das amostras (amostra G2) foi pré-concentrada por meio de três deposições e secagens sucessivas de alíquotas de 1 mL sobre o papel-filtro. Este papel com a amostra pré-concentrada foi empregado para otimizar as temperaturas de pirólise e atomização e comparar o comportamento térmico observado para o Pb presente na amostra e o analito das soluções-padrão. Na Figura 14, observa-se que a variação do sinal de absorvância integrada em função da temperatura de pirólise para a amostra de gasolina (G2) pré-concentrada em papel-filtro apresentou um perfil diferente dos demais sistemas com uma maior estabilidade térmica, até a temperatura de $1100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Outra observação que pode ser feita pela Figura 14 é que há um aumento do sinal analítico ao diminuir a temperatura de atomização. Este comportamento pode ser explicado por meio do perfil de pico de absorvância deste analito. Os sinais obtidos a temperaturas de atomização inferior a 2100 ° C, apesar de proporcionar uma área maior, são mal definidos, com uma forma assimétrica e prolongamento excessivo (cauda), como é mostrado na Figura 15. Observa-se, também, na Figura 14 um patamar entre 2200 °C e 2300 °C e, por conseguinte, uma diminuição do sinal de absorvância integrada à partir de 2300 °C.

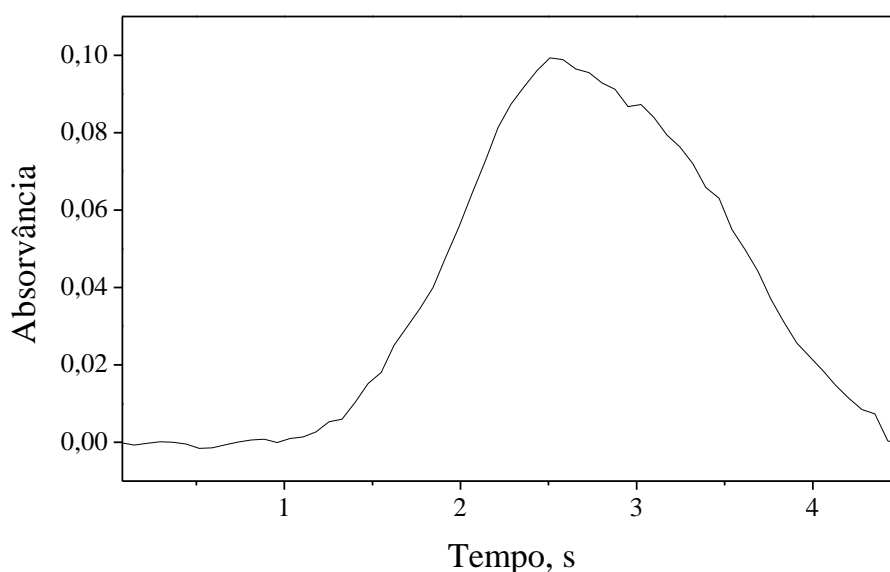


Figura 15. Sinal analítico do Pb para a temperatura de atomização em 2000 °C. Solução-padrão de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Pb (0,40 ng). T_p : 700 °C. Modificador químico: 1 μg de Pd.

Baseado nas informações apresentadas pela Figura 14 e nos estudos anteriores, empregou-se neste trabalho a temperatura de pirólise de 700 °C, como condição compromisso para a determinação de Pb. Os perfis das curvas de atomização apresentadas na Figura 14 se mostraram semelhantes para os sistemas avaliados, visto a presença do patamar entre 2200 °C e 2300 °C. Com base neste patamar e na precisão apresentada, empregou-se neste trabalho a temperatura de atomização de 2200 °C para a determinação de Pb. Na Figura 16 é mostrado o perfil do pico de absorvância em função do tempo e do comprimento de onda (espectro tridimensional) para a determinação de Pb nas condições otimizadas.

O comportamento térmico observado para o Ni é apresentado na Figura 17, sendo a otimização realizada para os seguintes sistemas: uma solução-padrão de Ni inorgânico (20 $\mu\text{g L}^{-1}$); o SRM 1084a diluído para aproximadamente 30 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ni com uma gasolina sem o

analito (amostra G5) e seco sobre papel-filtro (discos de 3 mm e o papel pulverizado); amostra G5 fortificada com $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni orgânico depositada e seca em papel-filtro.

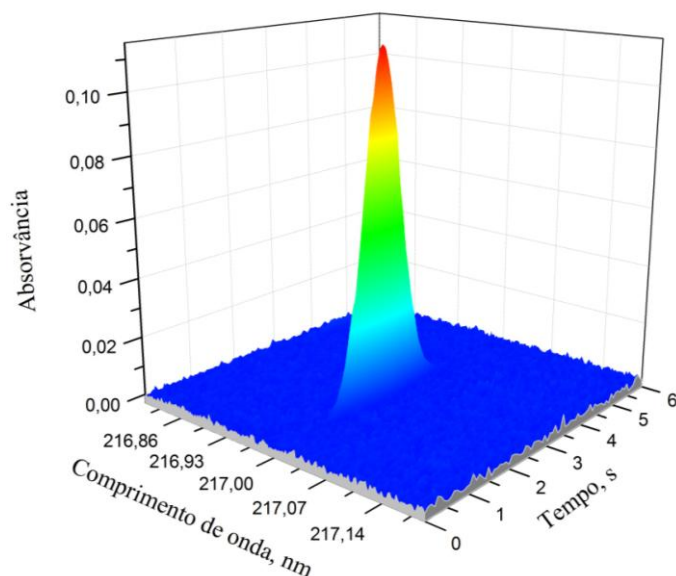


Figura 16. Perfil do sinal analítico do Pb nas condições otimizadas. Solução-padrão de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb ($0,40 \text{ ng}$). T_p : $700 \text{ }^\circ\text{C}$, T_a : $2200 \text{ }^\circ\text{C}$. Massa de Pd: $1 \mu\text{g}$.

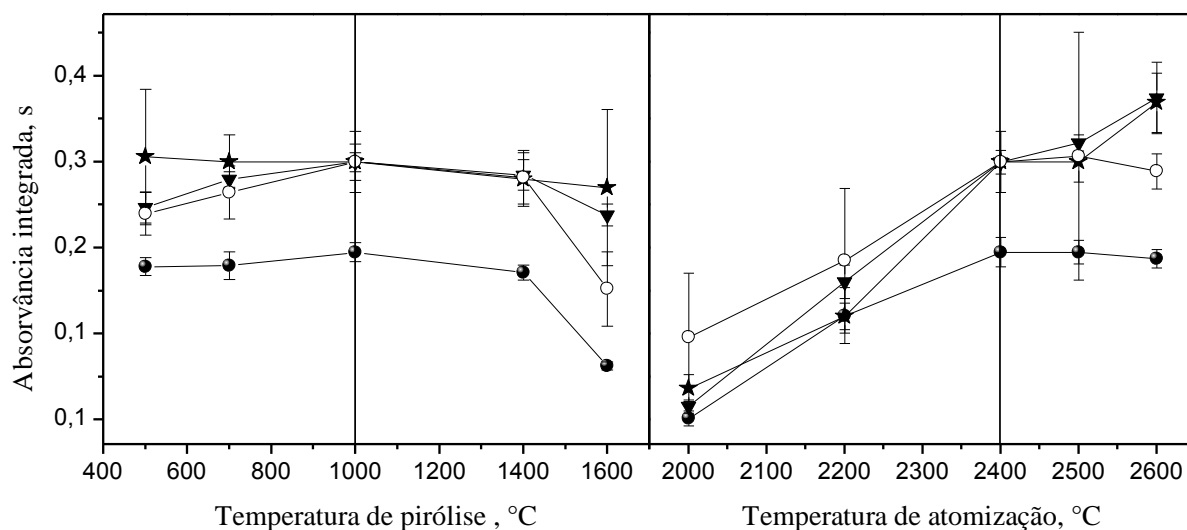


Figura 17. Otimização das temperaturas de (a) pirólise e (b) atomização para a determinação de Ni em gasolina automotiva. (●) Solução-padrão de $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni (inorgânico); (▼) discos externos de 3 mm e (○) papel-filtro pulverizado contendo 1 mL do SRM 1084a diluído com amostra gasolina e seco em papel ($\sim 30 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni); e (★) discos externos de 3 mm de papel-filtro contendo amostra G5 fortificada com $30 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni (orgânico). Modificador químico: $1 \mu\text{g}$ de Pd. As temperaturas otimizadas aplicadas neste trabalho estão destacadas.

Observa-se que os perfis da temperatura de pirólise e de atomização para o Ni foi equivalente entre os sistemas avaliados. Como pode ser constatado pela Figura 17 o Ni possui uma estabilidade térmica entre 400 °C e 1400 °C, sendo que, a partir desta última temperatura, inicia-se o decréscimo do sinal analítico. Na atomização o sinal analítico do Ni aumenta com o acréscimo de temperatura de 2000 °C até 2400 °C, sendo que, à partir desta temperatura, observa-se um patamar até 2600 °C.

Com base na Figura 17, foram escolhidas para o prosseguimento da análise as temperaturas de 1000 °C para a pirólise e de 2400 °C para a atomização, considerando também as melhores precisões obtidas nesta condição. Na Figura 18 é mostrado o perfil do sinal analítico tridimensional para a determinação de Ni nas condições otimizadas.

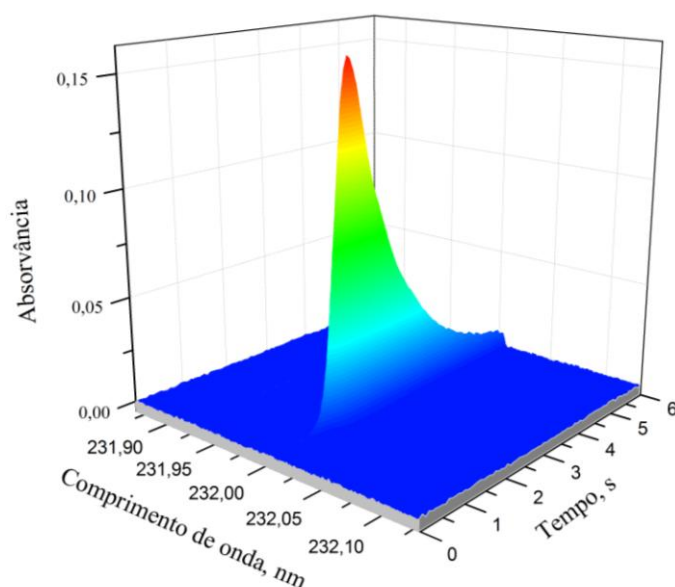


Figura 18. Perfil do sinal analítico do Ni nas condições otimizadas. Solução-padrão de 40 $\mu\text{g L}^{-1}$ de Ni (0,80 ng). T_p : 1000 °C, T_a : 2400 °C. Massa de Pd: 1 μg .

Na Tabela IV da seção 4.5.1 é apresentado o programa de temperatura do forno de grafite, o qual foi obtido por meio dos estudos de otimização anteriormente descritos, empregando-se 1 μg de Pd como modificador químico. O tempo de pirólise foi escolhido com base na ausência de fumaça, a qual provoca o espalhamento da radiação gerando um espectro anômalo nos primeiros segundos da medição do sinal analítico.

Na etapa de pirólise (Tabela IV), a vazão de argônio no interior do tubo de grafite foi ajustado para o mínimo (0,1 mL min^{-1}) para evitar a ejeção do disco de papel-filtro de 3 mm para fora do atomizador. A mesma vazão foi mantida para o papel-filtro pulverizado.

5.5. ESTUDOS DE MASSA DE AMOSTRA E EFEITO DE MATRIZ

5.5.1. Avaliação da repetibilidade da massa de gasolina automotiva a ser utilizada na análise

Avaliou-se a variabilidade da massa de 1000 μL das amostras de gasolina automotiva comercial para as duas classes amostradas: comum e aditivada. Este estudo visa constatar a possibilidade quanto à presença de erro sistemático devido ao emprego do volume da amostra no cálculo da concentração dos analitos em vez da massa de amostra.

Na Figura 19 são apresentadas as massas para 30 medidas, com os limites de confiança para um nível de significância de 5%. A massa média observada e destacada na Figura 19a (gasolina comum) e na Figura 19b (gasolina aditivada) foi de $0,773 \pm 0,005$ g, para ambas as amostras. Isso demonstra que o emprego do volume de amostra é adequado no cálculo da concentração do analito, uma vez que apresenta um erro de apenas 0,6%, o que é desprezível no âmbito analítico.

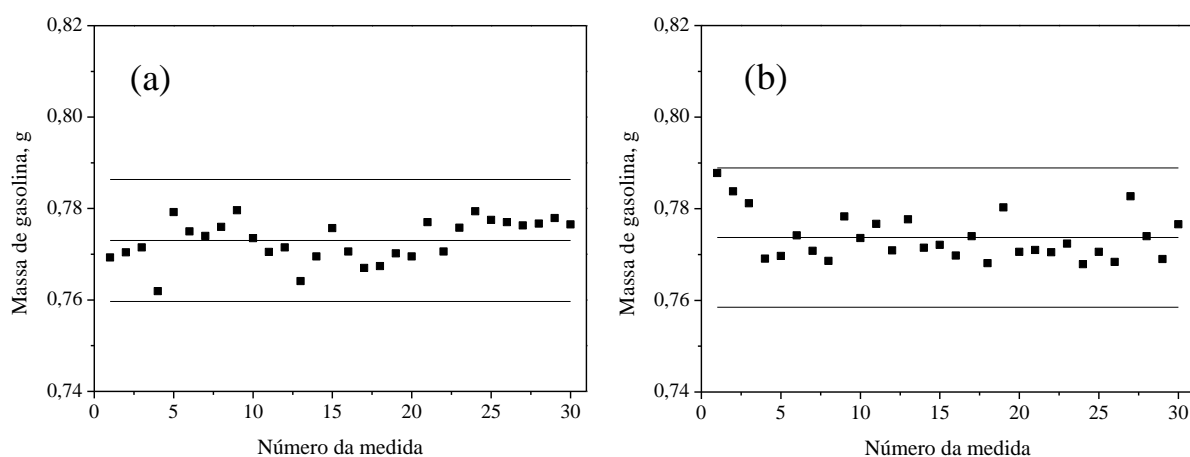


Figura 19. Avaliação da repetibilidade da massa de 1 mL de gasolina (a) comum e (b) aditivada. As linhas pontilhadas consistem nos limite inferior de confiança (LIC) e limite superior de confiança (LSC) para um nível de significância de 5%. Massa média encontrada: $0,773 \pm 0,005$ g (para ambas as amostras).

5.5.2. Avaliação da repetibilidade da massa de papel-filtro

Avaliou-se a variabilidade da massa do papel-filtro empregado neste trabalho por meio da pesagem de 30 discos de papel-filtro com diâmetro de 20 mm, com e sem amostra de gasolina impregnada, sendo este estudo apresentado na Figura 20.

Na Figura 20a são apresentadas as massas de 30 papéis-filtro sem amostra de gasolina e na Figura 20b a massa desses papéis-filtros após a deposição e secagem de amostras de gasolina (todos do mesmo lote) com os limites de confiança para um nível de significância de 5%. A massa média dos papéis-filtro de 20 mm sem amostra observada e destacada na Figura 20a foi de $0,0276 \pm 0,0007$ g, enquanto que a massa média dos papéis-filtro de 20 mm com amostra impregnada, também destacada na Figura 20b foi de $0,0307 \pm 0,0014$ g. Este estudo demonstra que a matriz da amostra de gasolina não é retirada completamente durante as etapas de secagem sobre o papel-filtro. Desta forma, a massa do papel-filtro de 20 mm com amostra é a que deve ser usada no cálculo final da concentração dos analitos (como será observado nas seções 5.6.4) no lugar da massa de papel-filtro sem amostra, uma vez que o papel-filtro com amostra possui uma massa significativamente maior (no nível de confiança de 95%). Visto que a massa dos discos de 3 mm (ou do próprio papel pulverizado) com a amostra impregnada seria maior, o emprego da massa do papel-filtro sem amostra poderia induzir um erro sistemático na quantificação dos analitos (viés negativo – conforme equação 3 da seção 5.6.4).

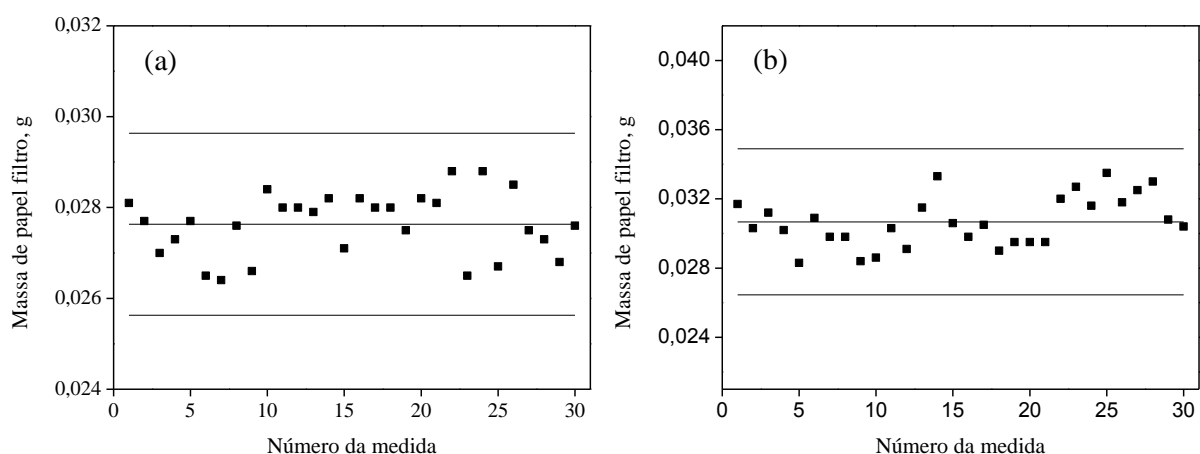


Figura 20. Avaliação da repetibilidade da massa de papel-filtro (disco de 20 mm). (a) massa do papel-filtro sem amostra de gasolina impregnada. (b) massa de papel-filtro impregnado com amostra de gasolina. As linhas pontilhadas consistem nos limite inferior de confiança (LIC) e limite superior de confiança (LSC) para um nível de significância de 5%.

5.5.3. Efeito de massa de amostra de papel-filtro sobre o sinal analítico

Investigou-se a possibilidade de influência na determinação dos analitos pela matriz do papel-filtro, por meio da avaliação do sinal analítico em função da massa de papel-filtro impregnada com a amostra G1 pré-concentrada (3 mL), para o Pb e com a amostra G4 fortificada ($20 \mu\text{g L}^{-1}$) para o Ni. Para verificar o efeito da matriz de papel-filtro sobre o sinal analítico, foram realizadas medidas com os discos de 3 mm. Estes discos foram cortados em tamanhos menores com o próprio picotador descrito na seção 4.5.1, para alcançar o intervalo de 0,25 a 1,0 mg de papel-filtro para o Pb, e de 0,20 a 0,80 mg de papel-filtro para o Ni, sendo este estudo apresentado na Figura 21. Observa-se por esta Figura uma correlação satisfatória ($R^2 > 0,95$) entre a massa do papel-filtro impregnado com a amostra fortificada e o sinal dos analitos no intervalo de 0,25 mg até 1,0 mg de papel-filtro. Os resultados desse estudo evidenciam que não há alguma influência provocada pela matriz do papel-filtro sobre os resultados da quantificação dos analitos.

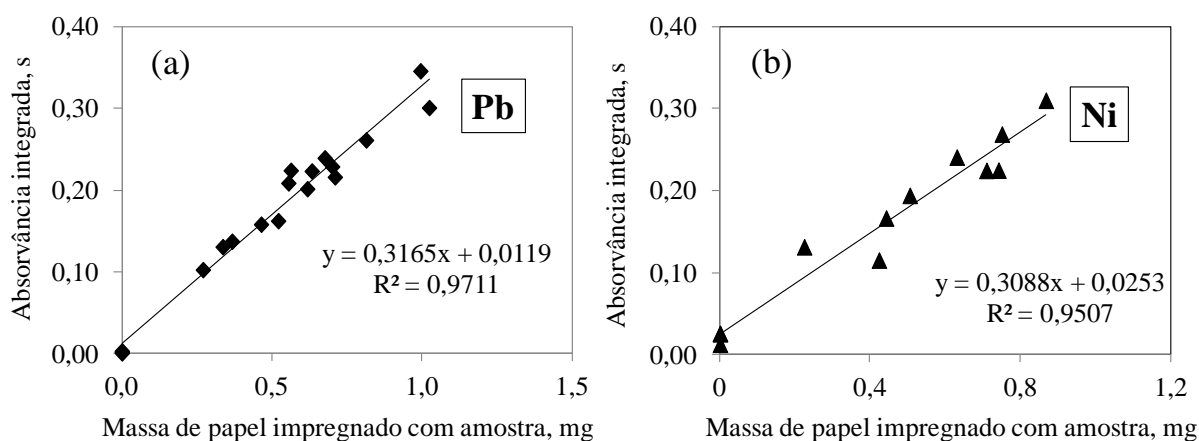


Figura 21. Estudo de massa de amostra (discos externos de 3 mm cortados em tamanhos menores) para a determinação de Pb e Ni depositado em papel-filtro. (a). Papel impregnado com amostra G1 pré-concentrada – 3 mL; (b) Papel impregnado com amostra G4 fortificada com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni.

5.6. TÉCNICAS DE CALIBRAÇÃO AVALIADAS E PARÂMETROS DE MÉRITO

Depois de avaliado o programa de temperatura, e constatado a necessidade do uso de modificador químico, buscou-se a melhor forma de calibração do equipamento para a determinação de Pb e Ni depositado em papel-filtro. Devido aos obstáculos inerentes à extração de espécies metálicas em papel^{22,73,77}, três formas de calibração foram avaliadas: calibração externa, equiparação de matriz e calibração pelo método do padrão interno.

5.6.1. Calibração externa

Foram construídas duas curvas de calibração externa de Pb ou de Ni com soluções-padrão com concentrações no intervalo de 5 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$, sendo estas preparadas em meio aquoso (padrão inorgânico) ou empregando n-propanol como solvente (padrão orgânico). O mesmo procedimento foi realizado para o preparo dos brancos.

Na Tabela VII são apresentados os parâmetros de mérito em função do número de pixels para os dois padrões de Pb e de Ni avaliados. Nota-se por estes resultados que não há diferença significativa entre as sensibilidades (para um mesmo número de pixels), demonstrando que é possível utilizar qualquer um destes padrões (orgânico ou inorgânico) para a calibração do equipamento.

Tabela VII. Parâmetros de mérito instrumentais em massa de analito em função do número de pixels para a determinação de Pb e de Ni por calibração externa

Analito	Compostos	n° de pixels	Equação de regressão linear	R ²	LOD, pg	LOQ, pg	m ₀ , pg
Pb	Orgânico	1	$A_i = 0,224 \times m \text{ (ng)} + 0,0005$	0,9967	13	43	19
		3	$A_i = 0,603 \times m \text{ (ng)} + 0,0015$	0,9970	12	39	7
		5	$A_i = 0,772 \times m \text{ (ng)} - 0,0026$	0,9968	13	44	5
	Inorgânico	1	$A_i = 0,250 \times m \text{ (ng)} + 0,0014$	0,9971	12	38	16
		3	$A_i = 0,669 \times m \text{ (ng)} + 0,0039$	0,9973	11	35	6
		5	$A_i = 0,858 \times m \text{ (ng)} + 0,0059$	0,9970	12	40	5
Ni	Orgânico	1	$A_i = 0,152 \times m \text{ (ng)} + 0,004$	0,9970	52	167	33
		3	$A_i = 0,408 \times m \text{ (ng)} + 0,012$	0,9977	49	162	11
		5	$A_i = 0,522 \times m \text{ (ng)} + 0,051$	0,9972	50	163	8
	Inorgânico	1	$A_i = 0,146 \times m \text{ (ng)} + 0,010$	0,9943	61	219	34
		3	$A_i = 0,390 \times m \text{ (ng)} + 0,041$	0,9947	60	210	11
		5	$A_i = 0,500 \times m \text{ (ng)} + 0,197$	0,9944	61	218	9

A sensibilidade aumenta com o número de pixels avaliados devido ao incremento de área (absorvância versus tempo) que cada um desses pixels oferece. Observa-se, também, que os melhores parâmetros de mérito são apresentados para 3 pixels. Dessa forma, optou-se por adotar o uso de 3 pixels (CP±1) para medida dos sinais de absorvância.

5.6.2. Calibração por equiparação de matriz e a eficiência da extração

As curvas de calibração por equiparação de matriz foram construídas depositando uma alíquota de 1 mL de soluções-padrão (aquosas) de Pb ou de Ni de concentrações crescentes (10 a 50 $\mu\text{g L}^{-1}$) em papéis-filtro. O branco consistia no papel-filtro sem a solução-padrão impregnada. Em outras palavras, a calibração foi feita por meio de padrões sólidos sintéticos, análogo ao que foi previamente descritos na literatura⁷⁵. Rello *et al.*⁷³ descreveram que esta forma de calibração é mais vantajosa, uma vez que não é necessária a transformação dos resultados (os quais estariam em função da massa de papel-filtro) para a obtenção da concentração do analito na amostra, visto que essa concentração é obtida diretamente da interpolação da curva de calibração construída com os mencionados padrões sólidos.

Na Tabela VIII estão apresentados os parâmetros de mérito para a determinação do Pb e de Ni por meio da calibração por equiparação de matriz. Por esta Tabela, é possível observar que não há diferença significativa quando comparadas as sensibilidade (coeficiente angular) entre as curvas de calibração por equiparação de matriz e a de calibração externa, para um mesmo número de pixels. Contudo, os demais parâmetros de mérito, como o LOD e o LOQ, foram muito mais elevado (limites seis vezes maiores) se comparados com os da calibração externa (seção 5.6.1).

Tabela VIII. Parâmetros de mérito em massa de analito em função do número de pixels para a determinação de Pb e de Ni inorgânicos depositado em papel-filtro pelo método de equiparação de matriz (massa média de papel analisada: 0,60 mg – disco de 3 mm) .

Analito	n° de pixels	Equação de regressão linear	R ²	LOD, pg	LOQ, pg	m ₀ , pg
Pb	1	$A_i = 0,231 \times m \text{ (ng)} - 0,005$	0,9893	69	226	20
	3	$A_i = 0,617 \times m \text{ (ng)} - 0,009$	0,9918	69	230	8
	5	$A_i = 0,772 \times m \text{ (ng)} - 0,011$	0,9916	69	232	6
Ni	1	$A_i = 0,156 \times m \text{ (ng)} + 0,002$	0,9794	330	1093	30
	3	$A_i = 0,398 \times m \text{ (ng)} + 0,013$	0,9849	129	428	11
	5	$A_i = 0,487 \times m \text{ (ng)} + 0,004$	0,9771	105	350	9

Para uma avaliação quanto à extração dos analitos da solução-padrão para o papel-filtro, empregou-se uma das curvas de interpolação (CP₊₁ – 3 pixels) apresentadas na seção 5.6.1. Na Tabela IX é apresentada a eficiência da extração mediante as recuperações obtidas. Nesta Tabela, observam-se excelentes recuperações, o que possibilitou a construção das curvas de calibração por equiparação de matriz apresentadas na Tabela VIII.

Tabela IX. Eficiência na extração do Pb e do Ni de soluções-padrão aquosas para o papel-filtro mediante secagem e quantificação por calibração externa descrita na seção 5.6.1. (n=5)

Analito	Concentrações, $\mu\text{g L}^{-1}$		Recuperações \pm SD, %
	Adicionada	Determinada*	
Pb	12	12 \pm 1	100 \pm 3
	18	17 \pm 2	95 \pm 9
	23	23 \pm 2	97 \pm 7
	29	26 \pm 3	90 \pm 9
	35	29 \pm 1	81 \pm 3
	40	41 \pm 2	102 \pm 5
	51	49 \pm 3	96 \pm 6
Ni	10	10 \pm 5	98 \pm 50
	20	19 \pm 4	94 \pm 22
	30	31 \pm 3	103 \pm 11
	40	48 \pm 5	119 \pm 10
	50	50 \pm 4	100 \pm 8

* Concentração dos analitos determinada por calibração externa – 3 pixels (seção 5.6.1)

5.6.3. Calibração pelo método do padrão interno e o efeito cromatográfico

Quando uma amostra líquida é depositada e seca em um papel-filtro, a distribuição de vários analitos não é homogênea sobre este. De fato, há diversos casos relatados na literatura^{77,82-84} quanto à existência desses *efeitos cromatográficos* para diferentes amostras e analitos sobre o papel. Tal efeito também é descrito como efeito *vulcão*, devido à migração dos analitos para a parte mais externa do papel⁸⁵⁻⁸⁷. Contudo, Aramedía *et al.*⁸⁴ observaram que a distribuição dos analitos nesse sorvente depende, particularmente, do analito, em outras palavras, a distribuição é diferente para diferentes analitos.

Desta forma, avaliou-se a possibilidade da manifestação deste efeito mediante a retirada de discos de 3 mm nas regiões internas e externas do disco de 20 mm, como é mostrado na Figura 22.

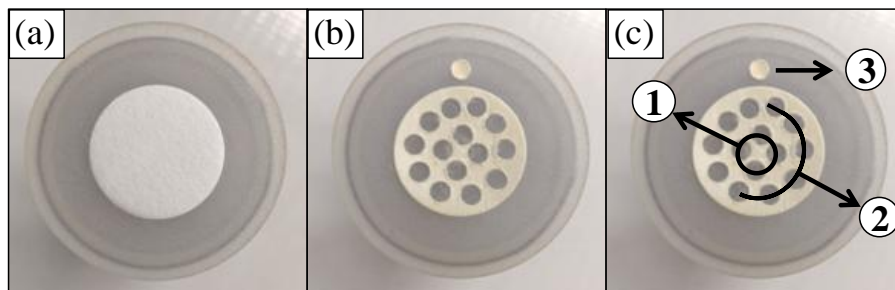


Figura 22. Imagem do disco de papel-filtro de 20 mm demonstrando as regiões avaliadas para o estudo do efeito cromatográfico dos analitos sobre este suporte. (a) papel-filtro antes da deposição da amostra; (b) papel-filtro após a deposição, secagem e amostragem; e (c) regiões amostradas: (1) região interna; (2) região externa; e (3) disco de 3 mm.

O comportamento cromatográfico do Pb e do Ni sobre o papel-filtro é mostrado nas Figuras 23a e 24a, respectivamente. Nas Figuras 23b e 24b são apresentados os comportamentos da razão dos sinais analíticos dos analitos e dos seus respectivos padrões internos, em função do volume de amostra seco no papel. Para todos os volumes de amostra estudados, uma mesma massa dos analitos foi mantida visando uma avaliação mais adequada da distribuição desses sobre o papel-filtro de 20 mm.

Na Figura 23a, é possível observar a variação no sinal analítico de acordo com o volume de uma amostra fortificada com 20 mg L^{-1} de Pb depositada e seca no papel-filtro. O conteúdo de analito neste sorvente celulósico foi comparado entre as zonas interna e externa do papel (Figura 22.c). Considerando o sinal analítico do Pb, observa-se uma distribuição arbitrária desse elemento sobre o papel-filtro, com diferença significativa entre as zonas amostradas. Em contraste, o Ni tem uma tendência em se acumular na zona interna (centro) deste papel-filtro como mostrado na Figura 24a.

O método do padrão interno^{78,88,89} foi usado para corrigir esses efeitos observados da distribuição dos analitos. Nesse método, os sinais analíticos (absorvância integrada) do analito e de um padrão interno (referência) eram monitorados simultaneamente. Assim, observou-se que a razão dos sinais analíticos do analito e do padrão interno ($A_{\text{Pb}}/A_{\text{Ti}}$ e $A_{\text{Ni}}/A_{\text{Sb}}$) proporcionava resultados mais homogêneos entre o volume da amostra e as zonas avaliadas (como pode ser constatado nas Figuras 23b e 24b). Portanto, o uso do método do padrão

interno permitiu contornar o problema da distribuição de analitos sobre o papel-filtro, garantindo a qualidade dos resultados, como será discutido nas seções 5.8 e 5.9. Devido a estas observações, o volume de amostra de 1000 μL foi utilizado no decorrer deste trabalho, devido às melhores precisões alcançadas.

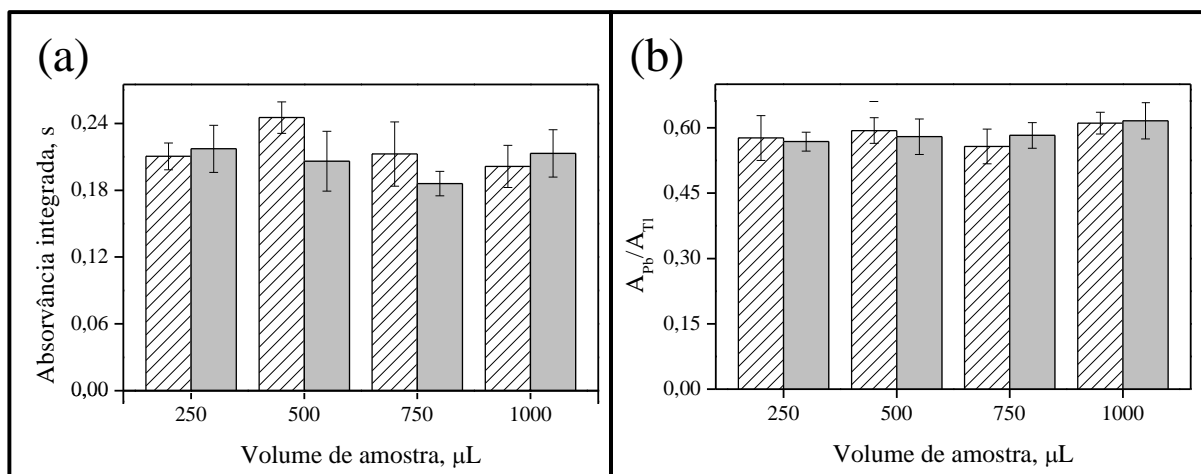


Figura 23. Estudo de efeito cromatográfico do Pb sobre o papel-filtro em função do volume de amostra. Discos de 3 mm internos (barra hachurada) e externos (barra cinza), conforme a Figura 22. Em (a): sinal de absorvância integrada do Pb. Em (b): razão das absorvâncias integradas do analito (Pb) e do padrão interno (Tl – 60 ng). Alíquotas de 1 mL da amostra G5 previamente fortificada com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb foram depositadas e secas em papel-filtro.

O uso da calibração pelo método do padrão interno é muito interessante, na medida em que a distribuição do padrão interno se mostrou semelhante a do analito sobre o papel, desta forma havendo uma melhora significativa da precisão e na exatidão dos resultados (seções 5.8 e 5.9), bem como a independência da escolha da região do papel-filtro a ser analisada.

Escolheu-se o Tl como padrão interno, devido a este possuir uma linha de absorção próxima à do analito, e também possuir propriedades físico-químicas muito próximas às do Pb conforme a Tabela X. Este padrão interno satisfaz todos os critérios discutidos na seção 5.1.

A escolha do Sb como padrão interno para a determinação do Ni, por sua vez, foi feita com base em estudos preliminares, posto que, inicialmente, se cogitava usar o Co como padrão interno⁷⁸. Contudo, o emprego do Co se mostrou inviável devido à necessidade de uma elevada massa deste para a construção da curva de calibração. Por meio de estudos preliminares, constatou-se que o Sb apresentava uma distribuição semelhante ao do Ni sobre o

papel-filtro (mantendo-se mais na zona internas deste). Desta forma, o Sb se mostrou mais adequado como padrão interno para o Ni pelo método proposto neste trabalho.

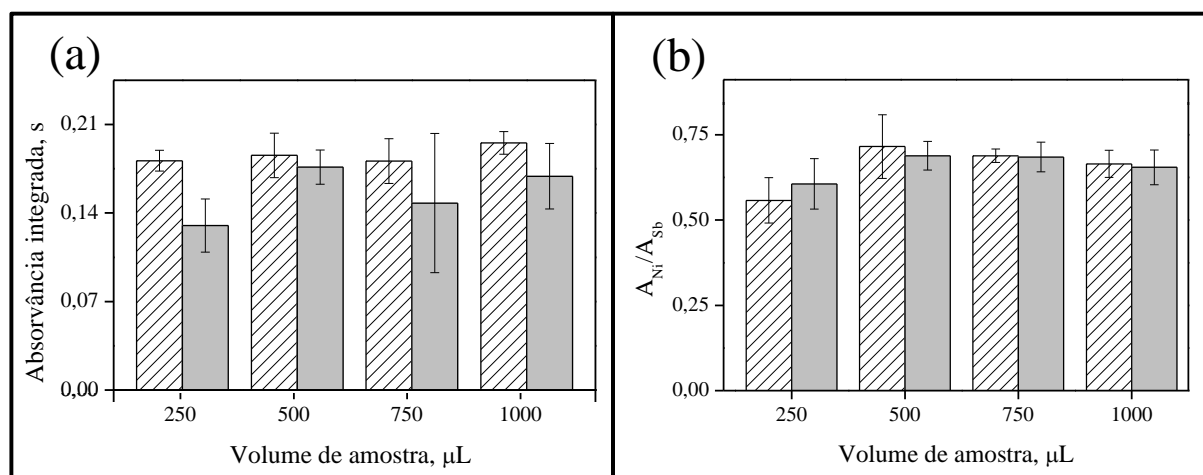


Figura 24. Estudo de efeito cromatográfico do Ni sobre o papel-filtro em função do volume de amostra. Discos de 3 mm internos (barra hachurada) e externos (barra cinza), conforme a Figura 22. Em (a): sinal de absorvância integrada do Ni. Em (b): razão das absorvâncias integradas do analito (Ni) e do padrão interno (Sb – 2 ng). Alíquotas de 1 mL da amostra G5 previamente fortificada com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Ni foram depositadas e secas em papel-filtro.

Tabela X. Comparação entre as propriedades físico-químicas dos analitos e dos padrões internos nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP).

Propriedades*	Elementos			
	Tl	Pb	Sb	Ni
Número atômico (Z)	81	82	51	28
Estado Físico	Sólido	Sólido	Sólido	Sólido
Ponto de Fusão, °C	304	327	630	1453
Ponto de Ebulição, °C	1473	1749	1587	2732
Entalpia de fusão, kJ mol^{-1}	4,20	4,77	19,79	17,48
Entalpia de vaporização, kJ mol^{-1}	165	178	193,43	377,5
Calor Específico, $\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$	129	127	210	445

A avaliação simultânea do analito e do padrão interno foi possível, centrando o detector do instrumento (200 pixels) nos comprimentos de onda de 216,9568 nm para a determinação do Pb e de 231,096 nm na determinação de Ni. Desta forma, foi possível

monitorar o intervalo de 216,832 nm até 217,080 nm, no qual se encontram as linhas do Pb (217,000 nm) e do Tl (216,858 nm); e o intervalo de 230,972 nm a 231,219 nm onde se observam as linhas de absorção do Ni (231,096 nm) e do Sb (231,147 nm) como descrito na seção 4.1.

5.6.3.1. Escolha da massa de padrão interno

Inicialmente, foram construídas curvas de calibração com massas de 30 ng a 90 ng de Tl e de 0,5 ng a 4,0 ng de Sb (padrões orgânicos) para a determinação da faixa linear visando à escolha da massa de trabalho desses padrões internos para a calibração pelo método do padrão interno. Na Tabela XI esses parâmetros são apresentados em função do número de pixels.

Tabela XI. Parâmetros de mérito para o Tl (λ : 216,858 nm – 2,3% de sensibilidade) e para o Sb (λ : 231,147 nm – 34% de sensibilidade).

Padrão interno	Nº de pixels	Equação de regressão linear (massa de Tl)	R ²	LOD, ng	LOQ, ng	m ₀ , ng
Tl	1	$A_i = 0,0032 \times m \text{ (ng)} + 0,0052$	0,9969	1,30	4,20	1,30
	3	$A_i = 0,0090 \times m \text{ (ng)} + 0,0138$	0,9969	1,10	3,60	0,50
	5	$A_i = 0,0134 \times m \text{ (ng)} + 0,0186$	0,9969	0,80	2,60	0,30
Sb	1	$A_i = 0,0733 \times m \text{ (ng)} + 0,0079$	0,9932	0,06	0,19	0,06
	3	$A_i = 0,1870 \times m \text{ (ng)} + 0,0209$	0,9927	0,05	0,17	0,02
	5	$A_i = 0,2422 \times m \text{ (ng)} + 0,0290$	0,9925	0,05	0,18	0,02

Depois de averiguado o intervalo linear de trabalho, a escolha da massa de Tl e de Sb e do número de pixels que deveriam ser monitorados foi baseada nos coeficientes de variação (CV – também conhecidos como desvios-padrão relativos) dos pontos das curvas de calibração apresentadas na Tabela XI. Na Tabela XII é apresentada a variação do sinal analítico em função da massa do padrão interno e do número de pixels.

É importante ressaltar que qualquer massa (estando dentro da faixa linear) poderia ser usada para a calibração pelo método do padrão interno. Contudo, buscou-se a massa que apresentaria a melhor precisão como critério de escolha, visando atenuar a propagação do erro das medidas. Utilizando esse critério, escolheu-se, e foram aplicadas nesse trabalho, as massas

intermediárias de 60 ng de Tl e 2 ng de Sb monitorando 3 pixels para a determinação de Pb e Ni, respectivamente para a calibração pelo método do padrão interno (conforme é destacado na Tabela XII).

Tabela XII. Coeficientes de variação em porcentagem (CVs) em função do número de pixels e da massa de Tl e de Sb para a escolha desses parâmetros. Em destaque a condição utilizada nesse trabalho. (n=5)

Coeficientes de variação, %				
Padrão interno	Massa, ng	Número de pixels		
		1	<u>3</u>	5
Tl	30	6	6	6
	45	6	6	6
	<u>60</u>	2	<u>2</u>	2
	75	5	4	4
	90	4	4	4
Sb	0,5	3	4	3
	1,0	5	4	2
	1,5	5	3	2
	<u>2,0</u>	3	<u>1</u>	1
	3,0	5	4	3
	4,0	5	4	1

Nas Figuras 25 e 26 são mostrados os perfis dos picos de absorvância dos analitos (Pb e Ni) e dos padrões internos (Tl e Sb) para demonstrar o monitoramento simultâneo realizado para a calibração pelo método do padrão interno. É possível observar na Figura 26 que os padrões internos possuem um comportamento equivalente ao dos analitos, visto que os tempos que esses levam para atomizar são próximos aos dos próprios analitos. Isso permite o monitoramento dos sinais analíticos simultaneamente, obedecendo a um dos critérios para a realização da calibração pelo método do padrão interno.

No campo da absorção atômica, a possibilidade de determinar dois ou mais elementos simultaneamente (quando as linhas de absorção dos outros elementos se enquadram na janela espectral do detector), usando apenas uma fonte de radiação na análise, é outra vantagem da HR-CS AAS⁵⁰. É importante ressaltar que nenhuma interferência causada por moléculas diatômicas foi observada no ambiente espectral das linhas de absorção avaliadas para o Pb e para o Ni, tanto nas soluções-padrão quanto nas amostras.

O mesmo programa de temperatura otimizado para o Pb e para o Ni (conforme a Tabela IV) foi aplicado para a calibração pelo método do padrão interno, objetivando comparar os parâmetros de mérito obtido com os da calibração externa.

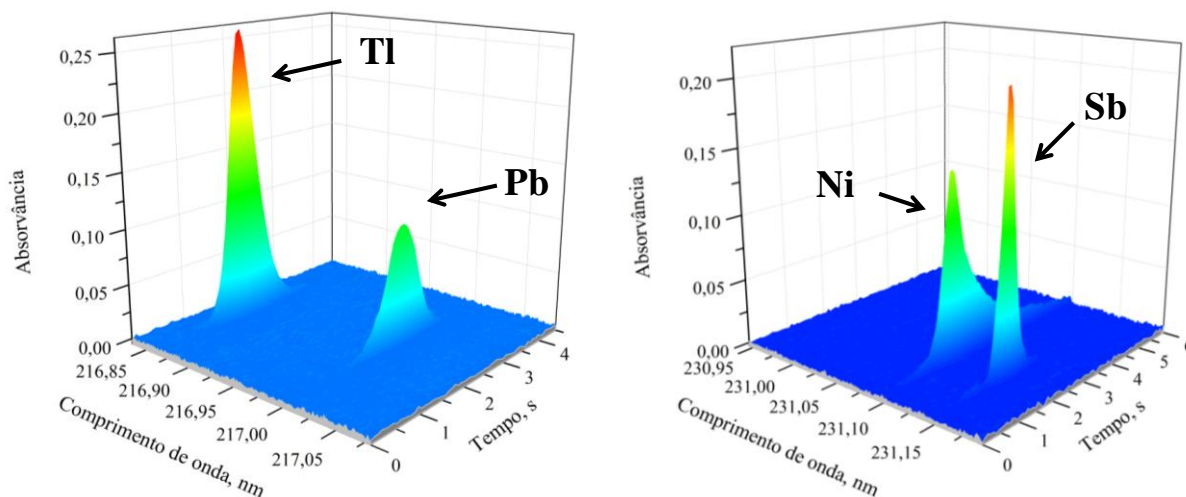


Figura 25. Perfil dos picos de absorvância do Tl (216,858 nm), do Pb (217,000 nm), do Ni (231,096 nm) e do Sb (231,147 nm) para a calibração pelo método do padrão interno; . Modificador químico: 1 μ g Pd. (visão tridimensional da Figura 26). Solução-padrão dos analitos com os padrões internos seca no papel-filtro.

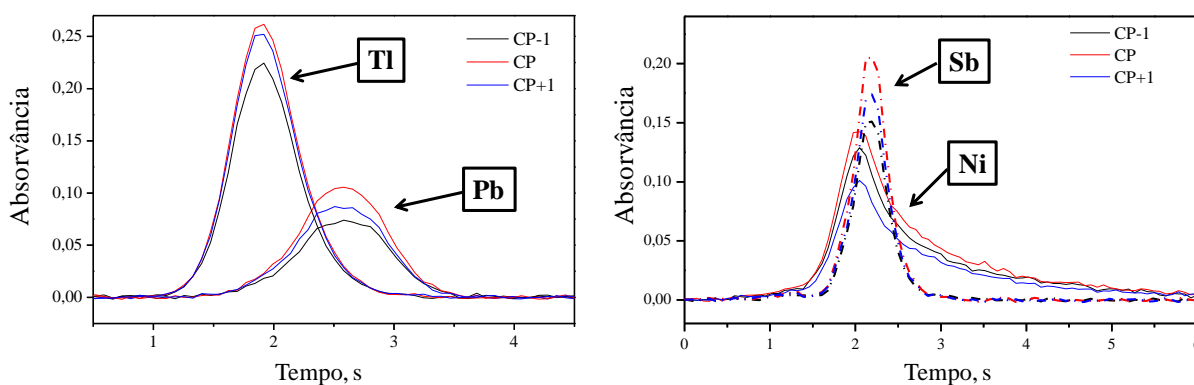


Figura 26. Sinal de absorvância em função do tempo para a determinação de Pb e de Ni pelo método do padrão interno. Padrão interno: Tl (para o Pb) e Sb (para o Ni). (visão bidimensional da Figura 25). Solução-padrão dos analitos com os padrões internos seca no papel-filtro.

5.6.3.2. Estudo de massa de papel para o padrão interno

Investigou-se a possibilidade de influência da matriz do papel sobre a detecção dos padrões internos mediante a avaliação dos sinais analíticos destes em função da massa de papel-filtro, o qual foi impregnado com a amostra G4 fortificada com esses padrões internos. Para isso os discos de 3 mm impregnados com a amostra foram cortados em tamanhos menores com o próprio picotador descrito na seção 4.5.1, para alcançar o intervalo de 0,25 a 1,0 mg de papel-filtro para o Pb, e de 0,20 a 0,80 mg de papel-filtro para o Ni. A amostra de gasolina G4 depositada no papel-filtro de 20 mm foi previamente fortificada com 3,0 mg L⁻¹ de Tl ou 0,1 mg L⁻¹ de Sb. Na Figura 27 é apresentado este estudo para o Tl e para o Sb. Observa-se nesta Figura uma correlação satisfatória ($R^2 > 0,95$) entre a massa de papel e os sinais de absorvância integrada dos padrões internos no intervalo de massa avaliado. Semelhante ao que foi discutido na seção 5.5.3, nenhuma influência provocada pela matriz do papel-filtro foi observada sobre os resultados da quantificação dos padrões internos.

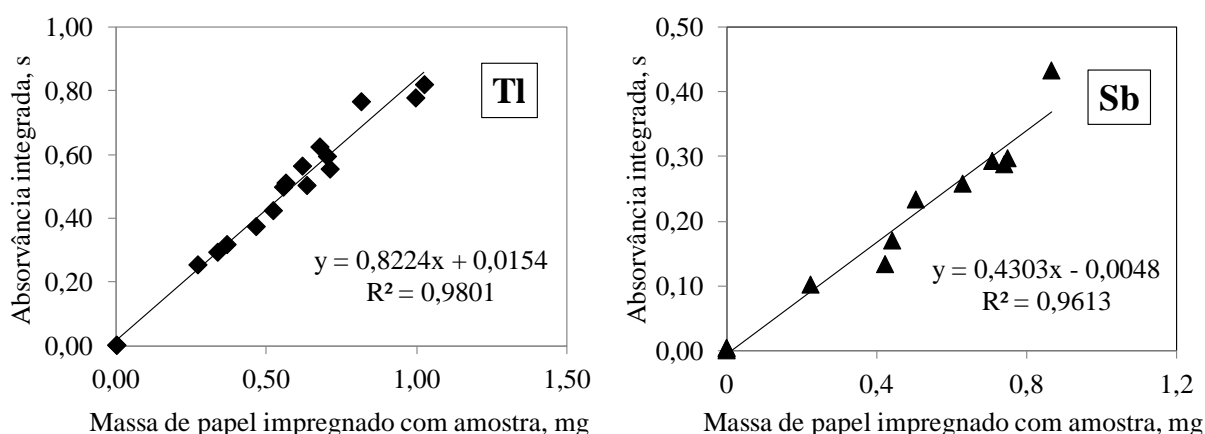


Figura 27. Estudo de massa (discos externos de 3 mm cortados em tamanhos menores) para a avaliação de interferência provocada pela matriz do papel sobre o sinal do Tl (padrão interno). Sinal analítico para o Tl na linha de 216,858 nm e para o Sb (231,147 nm).

5.6.3.3. Parâmetros de mérito da calibração pelo método do padrão interno

Na Tabela XIII se encontram os parâmetros de mérito ao se empregar o método do padrão interno como técnica de calibração. Esses parâmetros foram obtidos com soluções-padrão com intervalo de concentração variando de 5,0 a 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos (com os padrões internos) depositadas e secas em papel-filtro (padrões sólidos). As sensibilidades obtidas ao se empregar 60 ng de Tl (como padrão interno para o Pb) e 2,0 ng de Sb (como

padrão interno para o Ni) para as espécies orgânicas e inorgânicas dos analitos não apresentam diferença significativa. Isso indica que qualquer uma dessas espécies poderia ser usada para a calibração por esta técnica de calibração.

Observa-se por essa Tabela que o LOD e o LOQ instrumentais obtidos com o método do padrão interno são mais elevados se comparados àqueles obtido pela calibração externa em meio aquoso (limites quatro vezes maiores, aproximadamente). Contudo, a comparação mais adequada deve ser feita com os parâmetros obtidos pelo método da equiparação de matriz (seção 5.6.2 – Tabela VIII) uma vez que os parâmetros da Tabela XIII foram obtidos mediante a secagem das soluções-padrão nos papéis-filtro. De fato, ao se fazer essa comparação, observa-se que o LOD e o LOQ obtidos com o método do padrão interno são melhores que aqueles obtidos pelo método da equiparação de matriz (limites 1,5 vezes mais baixos para o Pb e 2 vezes mais baixos para o Ni, aproximadamente). Isso mostra que o papel-filtro afeta a precisão das medidas do branco, elevando assim os limites de detecção e de quantificação, todavia, o uso de um padrão interno atenua esse efeito.

Tabela XIII. Parâmetros de mérito para a calibração pelo método do padrão interno utilizando Tl e Sb como padrões internos para o Pb e o Ni, respectivamente. Soluções-padrão de 5,0 a 50,0 $\mu\text{g L}^{-1}$ dos analitos orgânicos e inorgânico (com os padrões internos) depositadas e secas em papel-filtro

Analito	Equação de regressão linear (Pb)	R ²	LOD, pg	LOQ, pg	m ₀ , pg
Orgânico					
Pb	$A_{\text{Pb}}/A_{\text{Tl}} = 0,914 \times m \text{ (ng)} + 0,012$	0,9983	46	155	4
Ni	$A_{\text{Ni}}/A_{\text{Sb}} = 1,483 \times m \text{ (ng)} - 0,043$	0,9933	59	197	3
Inorgânico					
Pb	$A_{\text{Pb}}/A_{\text{Tl}} = 0,872 \times m \text{ (ng)} + 0,012$	0,9992	45	149	5
Ni	$A_{\text{Ni}}/A_{\text{Sb}} = 1,268 \times m \text{ (ng)} + 0,005$	0,9994	54	180	3

5.6.4. Comparação entre os parâmetros de mérito do método obtidos para as diferentes formas de calibração

Os limites de detecção (LOD) e quantificação (LOQ) instrumentais foram calculados usando o desvio-padrão de dez medidas do papel-filtro sem amostra depositada (branco do papel). Esses limites são definidos como a massa de Pb (ou de Ni) que fornece uma resposta equivalente a três e a dez vezes, respectivamente, o valor do desvio padrão (s) dos dez brancos, dividido pela sensibilidade (coeficiente angular) da curva de calibração.

O LOD e LOQ do método para a calibração externa e para o método do padrão interno mostrado na Tabela XIV foram calculados usando o LOD e LOQ instrumentais definidos acima, a massa média de papel-filtro usada para a medida (m - disco de 3 mm ou papel pulverizado), a massa média dos discos de papéis-filtro de 20 mm com amostra de gasolina impregnada (M) e o volume de amostra de combustível depositado e seco no papel-filtro (V), seguindo a Equação 3.

$$(LOD \text{ ou } LOQ)_{\text{método}} = \frac{(LOD \text{ ou } LOQ)_{\text{instr.}} \times M}{\frac{m}{V}} \quad \text{Eq. (3)}$$

Tabela XIV. Comparação entre os parâmetros de mérito do método proposto e o método comparativo para a determinação de Pb e Ni. Calibração externa (CE), Método do padrão interno (MPI); e Método comparativo (MC);

Parâmetros	Pb			Ni		
	CE	MPI ^a	MC ^c	CE	MPI ^{a,c}	MC ^c
Sensibilidade, s ng ⁻¹	0,669 ^b 0,603 ^c	0,872 ^b 0,914 ^c	0,270	0,390 ^b 0,408 ^c	1,268 ^b 1,483 ^c	0,132
Coefficiente de determinação (R ²)	0,9973 ^b 0,9970 ^c	0,9992 ^b 0,9983 ^c	0,9976	0,9947 ^b 0,9977 ^c	0,9994 ^b 0,9933 ^c	0,9985
LOD, µg L ⁻¹	0,5 ^b 0,6 ^c	2,3 ^{b,c}	0,7	2,1 ^b 1,2 ^c	2,7 ^b 3,0 ^c	1,4
LOQ, µg L ⁻¹	1,8 ^b 2,0 ^c	7,4 ^b 7,7 ^c	2,3	6,8 ^b 4,0 ^c	9,0 ^b 9,8 ^c	4,5
Massa característica (m ₀), pg	6 ^b 7 ^c	5 ^b 4 ^c	16	11 ^b 9 ^c	3	33

a – massa do padrão interno: 60 ng de Tl (para a determinação de Pb) ou 2 ng de Sb (para a determinação de Ni); *b* – padrão inorgânico; *c* – padrão orgânico

Observa-se por esta Equação que a detectabilidade do método pode ser melhorada secando maiores volumes de amostra (V) sobre o papel-filtro ou empregando maiores massas (m) do papel-filtro pulverizado (ou dos discos de 3 mm). Isso será melhor discutido na seção 5.9.

Para fins de comparação, na Tabela XIV são apresentados os parâmetros de mérito do método obtido para as diferentes formas de calibração e diferentes espécies dos analitos (orgânicos e inorgânicos) avaliados. Nesta Tabela também estão presentes os parâmetros de mérito do método comparativo.

A massa característica (m_0) é definida como a massa de analito que corresponde a uma absorvância integrada de 0,0044 s (1% de absorção).²¹ As massas características reportadas na Tabela XIV são consistentes com as relatadas na literatura⁵⁰ na qual podem ser encontradas 6 pg para o Pb (217,000 nm) e 10 pg para o Ni (232,003 nm). As massas características do método comparativo são compatíveis com as obtidas por Anselmi *et al.*⁵⁸, sendo 17 pg para Pb e 27 pg para Ni.

Quando se trata da detectabilidade do método proposto, o LOD e LOQ da calibração externa (CE) deste trabalho foram melhores, se comparados com os encontrados na literatura tanto para Pb quanto para Ni^{18,19,42,58,68,72,76,81,90-94}; e inferiores se comparado com os encontrados por Cunha *et al.*⁴¹ para Pb, e Cassella *et al.*⁶⁹ para Ni. Todavia, a secagem de maiores volumes de amostra sobre o papel-filtro pode fazer com que esses parâmetros de mérito alcancem valores ainda menores, conforme é discutido na seção 5.9.

5.7. A MOAGEM DO PAPEL COMO ESTRATÉGIA PARA A MELHORA DA PRECISÃO DO MÉTODO

A pulverização do papel-filtro foi avaliada para melhorar a precisão e também permitir o uso direto da calibração externa para a quantificação de Pb e Ni nas amostras de gasolina. Com este procedimento, a distribuição desses analitos no papel-filtro de 20 mm (como descrito na seção 5.6.3) não interferirá mais na análise, uma vez que haverá uma homogeneização da amostra durante a etapa de moagem. Empregou-se HNO₃ concentrado para auxiliar na pulverização, pois após seco sobre o papel, este se torna quebradiço, possibilitando assim a pulverização. Outros processos (como o uso de nitrogênio líquido) foram testados para auxiliar na pulverização do papel, mas não produziam o mesmo efeito que o HNO₃ exerce sobre as fibras de celulose (tornando-as mais finas) do papel-filtro. A amostra

de papel-filtro de 20 mm impregnada com a amostra foi pulverizada conforme descrito na seção 4.5.1.

Na seção 5.4.2 foi observado que os comportamentos térmicos dos analitos estudados no papel pulverizado não são significativamente diferentes do comportamento desses analitos em solução aquosa. Como relatado na literatura⁹⁵, o emprego de solução com concentração de HNO₃ até 18 mol L⁻¹ torna a fibra do papel mais fina e quebradiça^{95,96}. Acima dessa concentração ocorre a nitratação da celulose.⁹⁵

De fato, não há uma modificação química da estrutura da celulose presente no papel quando empregado esse ácido. Isto pode ser observado nos espectros de infravermelho (IV) presentes no Apêndice A. A “impressão digital” da celulose pura (Apêndice A. 1) entre 900 cm⁻¹ e 1200 cm⁻¹^{97,98} está presente em ambos os papéis-filtro inteiro (Apêndice A. 2) e pulverizado (Apêndice A. 3). Na comparação entre esses dois sistemas (papel-filtro inteiro e pulverizado) a banda de estiramento O-H em 3390 cm⁻¹ também está presente, bem como a banda em 1640 cm⁻¹ referente à deformação do grupo O=N=O, indicando que a sua origem não é do ácido empregado para auxiliar na pulverização do papel (HNO₃).⁹⁶⁻⁹⁸

5.8. VERIFICAÇÃO DA EXATIDÃO DO MÉTODO

A exatidão do método foi verificada mediante testes de recuperação, pela determinação da concentração de Pb e Ni em um material de referência certificado e por comparação dos resultados obtidos com um método alternativo.

5.8.1. Testes de recuperação

Na Tabela XV são expostos os resultados obtidos no teste de recuperação de Pb e Ni para a verificação da eficiência de extração do analito da amostra para o papel-filtro e avaliação quanto à presença de interferência provocada pela matriz da amostra de gasolina.

Por esta Tabela, observam-se recuperações bastante satisfatórias (por análise de sólidos, recuperações próximas a 100% com um erro de 10% – 100±10%), contudo fica evidente que a distribuição dos analitos sobre o papel-filtro afeta severamente a precisão das medidas (constatado pelos desvios-padrão). Este problema é atenuado pelo emprego de um padrão interno, não obstante o uso do método do padrão interno compromete os limites de detecção e de quantificação do método, como constatado nas seções 5.6.4 e 5.9.

Efetivamente, a moagem do papel-filtro como estratégia para a melhora da precisão apresentou resultados promissores para ambos os analitos, como pode ser visto na Tabela XV.

Não somente a precisão foi melhorada significativamente, como também as recuperações obtidas foram superiores em qualidade quando comparado com as medidas com os discos de 3 mm.

Tabela XV. Recuperações obtidas por diferentes técnicas de calibração para a determinação de Pb e Ni em amostras reais. Valores expressos como média \pm desvio padrão ($n = 5$ – amostras fortificadas com $20 \mu\text{g L}^{-1}$ de Pb ou Ni)

Amostras	Recuperação de Pb ou de Ni \pm SD, %					
	Discos de papel de 3 mm				Papel Pulverizado	
	Calibração Externa		Método do padrão Interno		Calibração Externa	
	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb	Ni
<i>G1</i>	101 \pm 9	108 \pm 29	99 \pm 5	97 \pm 15	93 \pm 5	102 \pm 10
<i>G2</i>	94 \pm 8	104 \pm 47	92 \pm 11	112 \pm 6	90 \pm 6	107 \pm 10
<i>G3</i>	99 \pm 6	-	101 \pm 10	-	97 \pm 4	111 \pm 6
<i>G4</i>	103 \pm 38	102 \pm 18	97 \pm 15	91 \pm 7	109 \pm 6	114 \pm 8
<i>G5</i>	119 \pm 20	94 \pm 7	96 \pm 29	114 \pm 8	111 \pm 3	110 \pm 6
<i>G7</i>	82 \pm 17	-	94 \pm 22	-	110 \pm 8	111 \pm 7
<i>G8</i>	114 \pm 50	121 \pm 34	101 \pm 26	101 \pm 15	105 \pm 10	101 \pm 9
<i>G9</i>	105 \pm 16	-	83 \pm 17	-	98 \pm 6	-
<i>G10</i>	112 \pm 37	-	101 \pm 16	-	111 \pm 5	-

5.8.2. Avaliação da exatidão por meio de um material de referência certificado

A exatidão do método foi avaliada mediante o emprego do material de referência certificado SRM 1084a Wear-Metals in lubricating oil, o qual foi preparado pela solubilização deste em uma amostra de gasolina com concentrações dos analitos abaixo do LOD. Três alíquotas de 1 mL deste SRM solubilizado foram avaliadas ($n=3$).

Pela Tabela XVI é possível comparar os valores de Pb e Ni determinados empregando diferentes métodos de calibração, com os valores obtidos com o método comparativo e com o valor certificado.

Tabela XVI. Valores de Pb e Ni, em mg kg^{-1} , determinados por diferentes técnicas de calibração no material de referência certificado SRM 1084a (n=15, três alíquotas em quintuplicata)

Analito	Solvente	Concentração de Pb ou de Ni, mg kg^{-1}				Valor certificado
		Disco externos de 3 mm		Papel pulverizado	Método comparativo	
		Calibração Externa	Método do padrão interno	Calibração Externa		
Pb	Gasolina	107,1±4,8 ^a	100,7±6,1	102,5±3,6	100,2±11,5	101,1±1,3
	Tolueno	101,1±12,0	-	-	-	
Ni	Gasolina	89,0±8,0 ^b	103,3±8,6	100,7±3,0	99,9±12,4	99,7±1,6

a – Cinco replicatas de dez alíquotas (n=50); *b* – Cinco replicatas de seis alíquotas (n=30)

Os resultados são relatados na Tabela XVI como a média \pm intervalo de confiança a 95%. Neste caso, o intervalo de confiança foi calculado usando o desvio-padrão combinado (s_{comb}) entre as replicadas⁴⁵, uma vez que essas foram realizadas em dias diferentes. O s_{comb} é tido como uma estimativa mais adequada do desvio-padrão da população (σ) pela combinação de todos os dados obtidos, em vez de usar apenas um único conjunto de dados, conforme observado na literatura.⁴⁵

As hipóteses estatísticas utilizadas para comparar os resultados obtidos e o valor certificado foram baseadas na aplicação do teste-t de Welch⁹⁹, quando as variâncias entre os resultados eram estatisticamente diferentes ao nível de confiança de 95% quando utilizando o teste-F⁴⁵.

Observa-se pela Tabela XVI que quando o SRM é diluído com tolueno o resultado obtido é exatamente o valor certificado quando avaliado os discos da amostra de 3 mm. Porém, quando diluído com a amostra G5 (com concentrações de Pb e de Ni abaixo do LOD), observa-se um viés positivo com relação ao valor certificado para o caso do Pb e um viés negativo para o caso do Ni, quando empregada a calibração externa para os discos externos de 3 mm. Este fato ocorre, possivelmente, devido ao efeito cromatográfico dos analitos sobre o papel. Como foi discutido na seção 5.6.3 o Pb possui uma certa tendência em migrar para a parte mais externa do papel-filtro, enquanto que o Ni tende a se concentrar no centro do papel-filtro, Esse efeito é pronunciado pela amostra de gasolina, uma vez que esta é uma

mistura de hidrocarbonetos, diferente do tolueno, o qual é uma substância pura. Essa miscelânea de compostos orgânicos presentes na gasolina podem atuar, cada um, de diferentes formas sobre os analitos.

Por outro lado, pelo método do padrão interno, os resultados para o Pb e Ni foram mais exatos, sem apresentar diferenças significativas com relação aos valores certificados (ao nível de confiança de 95%). Novamente, a capacidade dos padrões internos em corrigir as distribuições distintas dos analitos sobre o papel é uma notável vantagem para as análises que apresentam problemas de homogeneidade das amostras^{78,88}. Salienta-se que a precisão é melhorada significativamente com o método do padrão interno, para ambos os analitos, uma vez que foi necessário fazer um grande número de medidas da amostra de papel de 3 mm para que se chegasse à valores de desvios próximos aos desse método. O método do padrão interno demonstra, assim, a sua aplicação como uma ferramenta alternativa para resolver ou contornar, até certo ponto, problemas associados à distribuição dos analitos no papel impregnado com amostra de combustível.

Todavia, nenhum dos dois procedimentos consegue superar tanto a exatidão quanto a precisão obtidas para ambos os analitos quando empregado o procedimento que envolve o papel pulverizado (Tabela XVI). Como discutido na seção 5.7, a pulverização do papel-filtro impregnado com a amostra torna o sistema mais homogêneo, desta forma o efeito cromatográfico dos analitos sobre o papel-filtro é resolvido, melhorando consideravelmente a precisão. Outra observação que pode ser feita é que por este procedimento é possível utilizar a calibração externa a qual apresentou os melhores parâmetros de mérito dentre as formas de calibração avaliadas (seção 5.6.4)

5.9. DETERMINAÇÃO DE Pb E Ni EM AMOSTRAS GASOLINA AUTOMOTIVA E ESTUDO DE PRÉ-CONCENTRAÇÃO

Foram analisadas dez amostras de gasolina automotiva oriundas de estabelecimentos comerciais da região metropolitana de Porto Alegre, São Vicente do Sul e Charqueadas.

Na Tabela XVII são apresentadas as concentrações de Pb e Ni obtidas para as dez amostras analisadas. Quatro destas amostras apresentaram concentrações de Pb acima do LOQ do método para calibração externa, enquanto que as concentrações de Ni nas dez amostras analisadas estavam todos abaixo do LOQ obtidos para a calibração externa, para o método do padrão interno e para o método comparativo.

Tabela XVII. Resultados da determinação de Pb e Ni em amostras de gasolina automotiva comercial. Todos os valores são expressos como a média \pm desvio padrão (n = 5)

Amostra	Volume de amostra	Concentração de Pb ou de Ni, $\mu\text{g L}^{-1}$							
		Discos externos do filtro papel (3 mm)				Papel-filtro pulverizado		Método comparativo †	
		Calibração Externa		Método do Padrão Interno		Pb	Ni	Pb	Ni
		Pb	Ni	Pb	Ni				
G1	1 mL	4,8 \pm 1,5	<1,8	3,4 ‡	<2,5	5,1 \pm 0,8	<1,8	3,9 \pm 0,6	<1,4
	3 mL	5,7 \pm 0,8	<1,8	-	-	4,0 \pm 0,6	<1,8		
G2	1 mL	2,3 \pm 0,9	<1,8	3,6 ‡	<2,5	3,2 \pm 0,3	<1,8	3,2 \pm 0,6	<1,4
	3 mL	2,0 \pm 0,2	<1,8	-	-	2,9 \pm 0,2	<1,8		
G3	1 mL	3,6 \pm 1,5	<1,8	3,9 ‡	<2,5	3,2 \pm 0,5	<1,8	3,3 \pm 0,6	<1,4
	3 mL	3,6 \pm 1,3	<1,8	-	-	3,5 \pm 0,3	<1,8		
G4	1 mL	<0,6	<1,8	<2,3	<2,5	<0,6	<1,8	<0,7	<1,4
G5	1 mL	<0,6	<1,8	<2,3	<2,5	<0,6	<1,8	<0,7	<1,4
G6	1 mL	<0,6	-	<2,3	-	<0,6	<1,8	<0,7	<1,4
G7	1 mL	<0,6	<1,8	<2,3	-	<0,6	<1,8	<0,7	<1,4
G8	1 mL	2,7 \pm 0,9	<1,8	<2,3	-	2,8 \pm 0,8	<1,8	1,6 ‡	<1,4
G9	1 mL	<0,6	-	<2,3	-	<0,6	<1,8	<0,7	<1,4
G10	1 mL	<0,6	-	<2,3	-	0,7 ‡	<1,8	-	-

† Volume de amostra injetado: 40 μL ; ‡ Valores abaixo do LOQ, mas acima do LOD

Por calibração externa, é possível mencionar que os resultados mais precisos apresentados na Tabela XVII são os oriundos do papel pulverizado. Nota-se que há uma maior coesão entre as precisões dos resultados obtidos com a pulverização do papel quando comparados com as precisões dos resultados obtidos dos discos de 3 mm. Entretanto, os resultados obtidos para ambos os procedimentos não são significativamente diferentes dos resultados obtidos pelo método comparativo.

Os níveis de Pb em todas as amostras de gasolina medidas ficaram abaixo do LOQ ao se utilizar o método do padrão interno como técnica de calibração, uma vez que esse método apresentou parâmetros de mérito mais elevados que os das demais técnicas de calibração avaliadas (conforme discutido na seção 5.6.4). Contudo, na Tabela XVII foram reportadas as concentrações que se encontraram acima do LOD desse método, para fins de comparação.

Investigou-se a possibilidade de pré-concentração das amostras de gasolina que apresentaram concentrações de Pb acima do LOQ (por calibração externa), mediante a secagem sucessivas de três alíquotas de 1 mL depositadas e secas sobre o papel-filtro, totalizando um volume de 3 mL. Contudo, esta abordagem requer um tempo maior de preparo para que ocorra a eliminação completa da matriz volátil da amostra sobre o papel-filtro. Os resultados deste estudo estão reportados na Tabela XVII, para fins de comparação.

Os resultados do estudo de pré-concentração utilizando 3 mL de amostra para os discos de 3 mm e o papel pulverizado ambos apresentados na Tabela XVII não apresentaram resultados significativamente diferentes (usando o teste-t de Student a um nível de confiança de 95%) aos dos resultados obtidos com o método comparativo e entre as diferentes formas de calibração. Estes resultados demonstram a possibilidade de uma pré-concentração por secagem de um volume maior de amostra.

Considerando-se a Equação 3 da seção 5.6.4, o LOD e LOQ do método para a calibração externa utilizando um volume de 3 mL de amostra depositada e seca sobre o papel-filtro seriam significativamente menores, alcançando cerca de $0,2 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$, respectivamente.

Os papéis-filtro impregnados com as amostras G1, G2 e G3 foram guardados durante um ano para a investigação da estabilidade dos analitos nesse sorvente, sendo que as concentrações dos analitos medidas não demonstraram diferenças significativas (a um nível de confiança de 95%) após esse período. De fato, é possível presumir uma grande estabilidade desses analitos nesse sorvente, uma vez que a matriz do papel-filtro é relativamente estável nas condições em que foram realizados esses estudos.

Por fim, as concentrações de Pb nas dez amostras de gasolina automotiva comercial analisadas estavam todas abaixo da concentração máxima permitida pela legislação vigente (concentração máxima de 5 mg L⁻¹ de Pb)¹¹, não impedindo, assim, a sua comercialização.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado um procedimento, o qual envolve a transferência de Pb e Ni de amostras de gasolina para uma matriz celulósica mais estável por meio da simples deposição e secagem desta amostra de combustível líquido em papel-filtro. O uso de papel-filtro como substrato mostrou resultados satisfatórios para a determinação dos analitos em amostras reais de gasolina automotiva, usando diferentes estratégias de calibração. Embora a aplicação do método do padrão interno tenha como desvantagem os elevados limites de detecção e quantificação, o uso deste método de calibração permitiu contornar o efeito cromatográfico observado.

Por outro lado, as melhores precisões foram obtidas usando o procedimento que envolve o papel-filtro pulverizado. O emprego direto da calibração externa é possível usando o procedimento que envolve o papel pulverizado, o que é uma boa vantagem deste sobre os outros. Além disso, aplicando o procedimento de papel pulverizado, é possível o uso da espectrometria de absorção atômica com fonte de linha (LS AAS) para a análise elementar, uma vez que não foi observada interferência causada por moléculas diatômicas.

O uso de papel-filtro tem várias vantagens, não apenas como uma ferramenta simples e barata para armazenamento e transporte do conteúdo de analitos de amostras de gasolina automotiva, mas também permite a pré-concentração dos analitos, uma vez que um volume maior de amostra pode ser seco sobre o papel. Além disso, o papel-filtro se mostrou um substrato adequado permitindo a pré-concentração e a medição direta de Pb e Ni em um forno de grafite sem que fosse necessária uma etapa de dessorção dos analitos promovida por um outro solvente (eluição). Todas as amostras de gasolina apresentaram concentrações de Pb abaixo do valor permitido pela legislação brasileira para todas as técnicas de calibração avaliadas, bem como pelo método comparativo. Estima-se que mesmo procedimento proposto pode ser usado com pequenas modificações para a determinação de uma variedade de outros elementos em amostras líquidas com matrizes voláteis.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Brain, M. How Gasoline Works - *HowStuffWorks*. **2002**
“<https://science.howstuffworks.com/gasoline1.htm>” (acessado em 30 de novembro de 2017).
2. Hanania, J.; Heffernan, B.; Jenden, J.; Leeson, R.; Mah, T.; Martin, J.; Stenhouse, K.; Donev, J.; *Fuel - Energy Education*, **2010**.
“<http://energyeducation.ca/encyclopedia/Fuel>” (acessado em 10 de janeiro de 2018).
3. Korn, M. das G.A.; Santos, D.S.S.; Welz, B.; Vale, M.G.R.; Teixeira, A.P.; Lima, D.C.; Ferreira, S.L.C.; *Talanta*. **2007**, 73, 1. doi:10.1016/j.talanta.2007.03.036.
4. M. Brain, Como funcionam os motores de carros - *ComotudoFunciona*, **2016**
“<http://carros.hsw.uol.com.br/motores-de-carros.htm>” (acessado 14 de março de 2017).
5. Hanania, J.; Heffernan, B.; Jenden, J.; Leeson, R.; Mah, T.; Martin, J.; Stenhouse, K.; Donev, J.; Energy Density - *Energy Education*, **2010**.
“http://energyeducation.ca/encyclopedia/Energy_density” (acessado 10 de janeiro de 2018).
6. Rogers, C.D.; Pollution Caused by Fossil Fuels - *Bizfluent*, **2017**.
“<https://bizfluent.com/about-6456444-pollution-caused-fossil-fuels.html>” (acessado em 11 de janeiro de 2018).
7. Heibutzki, R.; Pollution Caused by Fossil Fuels - *Education - Seattle PI*, **2017**.
“<http://education.seattlepi.com/pollution-caused-fossil-fuels-4776.html>.” ” (acessado em 11 de janeiro de 2018).
8. Brandão, G.P.; Campos, R.C.; Castro, E.V.R.; Jesus, H.C.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2008**, 63, 880. doi:10.1016/j.sab.2008.04.019.
9. Saint’Pierre, T.D.; Dias, L.F.; Maia, S.M.; Curtius, A.J.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2004**, 59, 551. doi:10.1016/j.sab.2003.12.025.
10. Sousa, J.K.C.; Dantas, A. N. S.; Marques, A.L.B.; Lopes, G.S.; *Fuel Process. Technol.* **2008**, 89, 1180. doi:10.1016/j.fuproc.2008.05.012.
11. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, Resolução ANP N° 40, de 25.10.2013 - REPUBLICADA DOU 30.10.2013, , Brasil, **2013**.
12. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, RESOLUÇÃO ANP N° 19, DE 15.4.2015 - REPUBLICADA DOU 20.4.2015, Brasil, **2015**.
13. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis, RESOLUÇÃO ANP N° 45, DE 25.8.2014 - DOU 26.8.2014, Brasil, **2014**.

14. Sánchez, R.; Todolí, J.L.; Lienemann, C.P.; Mermet, J.M.; *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2013**, 88, 104. doi:10.1016/j.sab.2013.06.005.
15. Saint’Pierre, T.D.; Maranhão, T.D.A.; Frescura, V.L.; Curtius, A.J.; Aucélio, R.Q.; *Quim. Nova.* **2008**, 31,1626. doi:10.1590/S0100-40422008000700005.
16. Ozcan, M. ; Akman, S.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2005**, 60, 399. doi:10.1016/j.sab.2004.12.001.
17. Becker, E.; Rampazzo, R.T.; Dessuy, M.B.; Vale, M.G.R.; Silva, M.M.; Welz, B.; Katskov, D.A.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2011**, 66, 345. doi:10.1016/j.sab.2011.04.003.
18. Nomngongo, P.N.; Ngila, J.C.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2014**, 98, 54. doi:10.1016/j.sab.2014.06.001.
19. Donati, G.L.; Amais, R.S.; Schiavo, D.; Nóbrega, J.A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2013**, 28, 755. doi:10.1039/c3ja30344f.
20. Katskov, D.A.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2007**, 62, 897. doi:10.1016/j.sab.2007.03.023.
21. Welz, B.; Sperling, M.; Resano, M.; *Atomic Absorption Spectrometry*, 3rd ed., Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemanha, 1998. doi:10.1002/9783527611690.
22. Teixeira, L.S.G.; Rocha, R.B.S.; Sobrinho, E. V.; Guimarães, P.R.B.; Pontes, L.A.M.; Teixeira, J.S.R.; *Talanta.* **2007**, 72,1073–1076. doi:10.1016/j.talanta.2006.12.042.
23. Bacha, J.; Freel, A. Gibbs, J.; Gibbs, L.; *et al.*; *Chevron Glob. Mark.* **2007**, 1, 1. “www.chevron.com/products/prodserv/fuels/bulletin/diesel”. (acessado em 21 de janeiro de 2018)
24. Allison Campbell, Jordan Hanania, James Jenden, Kailyn Stenhouse, Jason Donev, Gasoline - Energy Education, (n.d.). <http://energyeducation.ca/encyclopedia/Gasoline> (accessed January 10, 2018).
25. L. Gibbs, B. Anderson, K. Barnes, *et al.* *Chevron - Motor Gasolines Technical Review (FTR-1)*, **2009**, 1, 1. “https://www.chevron.com/-/media/chevron/operations/documents/motor-gas-tech-review.pdf”. (acessado em 11 de dezembro de 2017).
26. Cassuto, D.N.; Gueiros, C.; *Pace Law Fac. Publ.*, **2012**, 1, 1. “http://digitalcommons.pace.edu/lawfaculty/881/” (acessado em 19 de novembro de 2017).
27. Portal Brasil — Governo do Brasil, **2015**. “http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/03/adicao-de-27-de-etanol-na-gasolina-e-estabelecida-pelo-governo”

- (acessado em 30 de janeiro de 2018).
28. Portal Brasil — Governo do Brasil, **2015**. “<http://www.brasil.gov.br/economia-e-emprego/2015/03/aumento-do-etanol-na-gasolina-foi-precedido-por-um-estudo-entenda>” (acessado em 31 de janeiro de 2018).
 29. Division of Environmental Health - Illinois Department of Public Health, Gasoline Fact Sheet, **2005**. “<http://www.idph.state.il.us/envhealth/factsheets/gasoline.htm>” (acessado em 30 de janeiro de 2018).
 30. Speight, J.G.; *The Chemistry and Technology of Petroleum*, 5th ed., CRC Press., Boca Raton, 2014.
 31. Dabelstein, W.; Reglitzky, A.; Schütze, A.; Reders, K.; *Ullmann's Encycl. Ind. Chem.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha, 2007.
doi:10.1002/14356007.a16_719.pub2.
 32. Chemello, E.; Destilação Fracionada do Petróleo - *Química Virtual*, **2011**.
“<http://www.quimica.net/emiliano/destilacao-fracionada-petroleo.html>” (acessado em 30 de janeiro de 2018).
 33. Mendes, G.; *Detecção de adulterações em gasolina e previsão de parâmetros físico-químicos a partir de curvas de destilação associadas à ferramentas quimiométricas*, Tese de doutorado – Universidade Federal de Minas Gerais, 2012.
 34. ANP - Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustível, Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis, 2016.
“<http://www.anp.gov.br/wwwanp/qualidade-produtos/158-programas-de-monitoramento/1864-pmqc>” (acessado em 17 de janeiro de 2018).
 35. Mielke, H.W.; Laidlaw, M.A.S.; Gonzales, C.R.; *Environ. Int.* **2011**, 37, 248.
doi:10.1016/j.envint.2010.08.006.
 36. Smith, B.; *Pollution from Gas Stations*, 2017. “<https://sciencing.com/pollution-gas-stations-18064.html>” (acessado em 30 de janeiro de 2018).
 37. Nordberg, G.F.; Fowler, B. A.; Nordberg, M.; *Handbook of The Toxicology of Metal*, Elsevier. Londres, Reino Unido, 2009.
 38. United States Environmental Protection Agency (US EPA), Learn about Lead, (2001).
“<https://www.epa.gov/lead/learn-about-lead>” (acessado em 30 de janeiro de 2018).
 39. Falta, R.W.; *The Potential for Ground Water Contamination by the Gasoline Lead Scavengers Ethylene Dibromide and 1,2-Dichloroethane*, 2000.
“<http://www.radfreenm.org/images/PDF/FALTA-potential-for-gw-contamination.pdf>” (acessado em 30 de janeiro de 2018).

40. Teixeira, L.S.G.; Souza, J.C.; Santos, H.C.; Pontes, L.A.M.; Guimarães, P.R.B.; Sobrinho, E. V.; Vianna, R.F.; *Fuel Process. Technol.* **2007**, 88, 73. doi:10.1016/j.fuproc.2006.08.008.
41. Cunha, F.A.S.; Sousa, R.A.; Harding, D.P.; Cadore, S.; Almeida, L.F.; Araújo, M.C.U.; *Anal. Chim. Acta.* **2012**, 727,34. doi:10.1016/j.aca.2012.03.014.
42. Nomngongo, P.N.; Ngila, J.C.; Musyoka, S.M.; Msagati, T.A.M.; Moodley, B.; *Anal. Methods.* **2013**, 5, 3000. doi:10.1039/c3ay26543a.
43. Saint’Pierre, T.D.; Dias, L.F.; Pozebon, D.; Aucélio, R.Q.; Curtius, A.J.; Welz, B.; *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **2002**, 57, 1991. doi:10.1016/S0584-8547(02)00202-1.
44. Reyes, M.N.M.; Campos, R.C.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2005**, 60, 615. doi:10.1016/j.sab.2005.02.020.
45. Skoog, D. A.; West, D.M.;Holler, F.J. ;Couch, S.R.; *Fundamentos de Química Analítica, 8 ed.*, Cengage Learning, São Paulo, Brasil, 2013.
46. Nadkarni, R.A.K.; *Spectroscopic Analysis of Petroleum Products and Lubricants*, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011. doi:10.1520/MONO9-EB.
47. ASTM, Standard Test Method for Lead in Gasoline by Atomic Absorption Spectroscopy 1, ASTM. 2015, 10–13. doi:10.1520/D3237.
48. Walsh, A.; *Anal. Chem.* **1974**, 46, 698A. doi:10.1021/ac60344a052.
49. Borges, D.L.G.; Curtius, A.J.; Welz, B.; Heitmann, U.; *Rev. Anal.* **2005**, 1, 58.
50. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; *High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry, 1st ed.*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha, 2005. doi:10.1002/3527606513.
51. L’Vov, B. V; *J. Anal. Chem.* 2005, 60, 382. doi:10.1007/s10809-005-0103-0.
52. Welz, B.; Vale, M.G.R.; Florek, S.; Okruss, M.; Huang, M.; Becker-ross, H.; High-resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry – Theory and Applications em *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2010. Pp. 1--34. doi:10.1002/9780470027318.a9124.
53. Welz, B.; Vale, M.G.R.; Atomic Absorption Spectrometry and Related Techniques em *Ewing’s Anal. Instrum. Handbook, 3rd ed.* 2005, 44 pp. 75–124.
54. Welz, B.; Vale, M.G.R.; Castilho, I.N.B.; Dessuy, M.B.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2014**, 25, 799. doi:10.5935/0103-5053.20140053.
55. Resano, M.; Flórez, M.R.; García-Ruiz, E.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.*

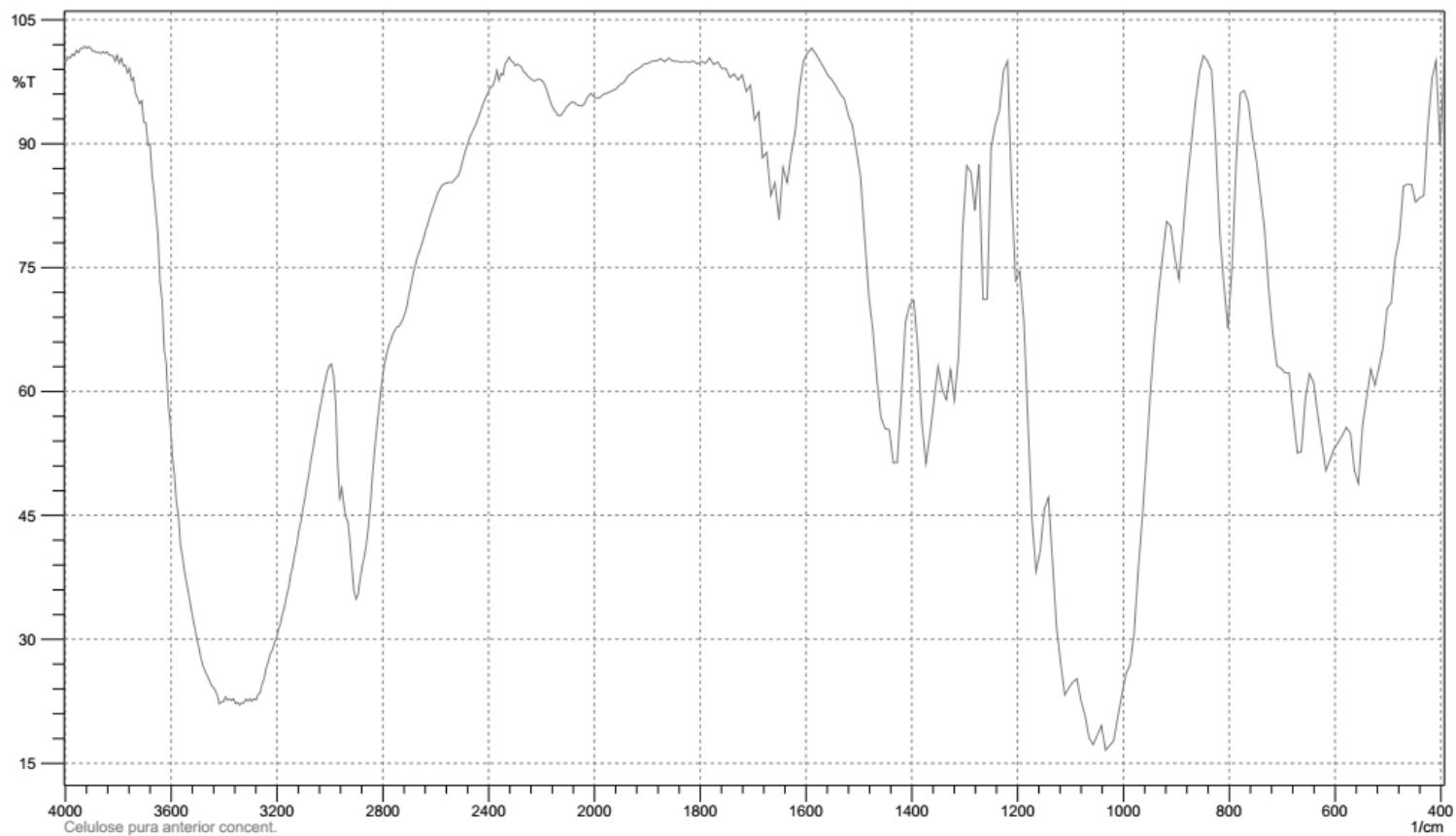
- 2013**, 88, 85. doi:10.1016/j.sab.2013.06.004.
56. Kowalewska, Z.; Laskowska, H.; Gzylewski, M.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2017**, 132; 26. doi:10.1016/j.sab.2017.03.020.
57. Leite, C.C. ; Jesus, A.; Potes, M.L.; Vieira, M.A.; Samios, D.; Silva, M.M.; *Energy & Fuels.* **2015**, 29, 7358. doi:10.1021/acs.energyfuels.5b01796.
58. Anselmi, A.; Tittarelli, P.; Katskov, D.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2002**, 57. 403. doi:10.1016/S0584-8547(01)00392-5.
59. Tittarelli, P.; Priola, M.; Ricchiuto, S.; Katskov, D.; Ngobeni, P.; *J. ASTM Int.* **2005**, 2, 1. doi:10.1520/JAI12976.
60. Krug, F.J. *Métodos de preparo de amostras para análise elementar, 2 ed.*, EditSBQ, Piracicaba, Brasil, 2016.
61. Kowalewska, Z.; Rusczyńska, A.; Bulska, E.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2005**, 60, 351. doi:10.1016/j.sab.2005.02.002.
62. Jesus, A.; *Desenvolvimento de métodos para determinação de elementos-traço em amostras de petróleo e derivados por espectrometria de absorção atômica - Tese de doutorado*, UFRGS, 2013.
63. Korn, M.G.A.; Santos, D.C.M.B.; Guida, M.A.B.; Barbosa, I.S.; Passos, M.L.C.; Saraiva, M.L.M.F.S.; Lima, J.L.F.C.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2010**, 21, 2278. doi:10.1590/S0103-50532010001200015.
64. Nomura, C.S. ; da Silva, C.S.; Oliveira, P.V.; *Quim. Nova.* **2008**, 31, 104. doi:10.1590/S0100-40422008000100022.
65. Burguera, J.L.; Burguera, M.; *Talanta.* **2012**, 96, 11. doi:10.1016/j.talanta.2012.01.030.
66. Vicentino, P.O.; Cassella, R.J.; *Talanta.* 2017,162, 249. doi:10.1016/j.talanta.2016.10.032.
67. Viana, C.; Bohrer, D.; Carvalho, L.M.; Nascimento, P.C.; Rosa, M.B.; *TrAC - Trends Anal. Chem.* **2014**, 53, 49. doi:10.1016/j.trac.2013.07.009.
68. Cassella, R.J.; Brum, D.M.; Lima, C.F.; Fonseca, T.C.O.; *Fuel Process. Technol.* **2011**, 92, 933. doi:10.1016/j.fuproc.2010.12.013.
69. Cassella, R.J. ; Brum, D.M.; Paula, C.E.R.; Lima, C.F.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2010**, 25, 1704. doi:10.1039/c0ja00035c.
70. Leite, C.C.; Jesus, A.; Kolling, L.; Ferrão, M.F.; Samios, D.; Silva, M.M.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2018**. (no prelo) doi:10.1016/j.sab.2018.01.018.
71. ASTM, Standard Test Method for Lead in Gasoline — Iodine Monochloride Method 1,

- ASTM. 2015, 11, 11. doi:10.1520/D3341-05R11.2.
72. Santos, D.S.S.; Korn, M.G.A.; Guida, M.A.B.; Santos, G.L.; Lemos, V.A.; Teixeira, L.S.G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2011**, 22, 552. doi:10.1590/S0103-50532011000300020.
73. Resano, M.; Rello, L.; García-Ruiz, E.; Belarra, M.A.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2007**, 22, 1250. doi:10.1039/b706913h.
74. Rello, L.; Lapeña, A.C.; Aramendía, M.; Belarra, M.A.; Resano, M.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2013**, 81, 11. doi:10.1016/j.sab.2012.12.001.
75. Nomura, C.S.; Intima, D.P.; Oliveira, P. V.; Ruffini, I.A.; Krug, F.J.; *Anal. Bioanal. Chem.* **2008**, 391, 1135. doi:10.1007/s00216-008-1975-2.
76. Teixeira, L.S.G.; Santos, E.S.; Nunes, L.S.; *Anal. Chim. Acta.* **2012**, 722, 29. doi:10.1016/j.aca.2012.02.014.
77. Nischkauer, W.; Vanhaecke, F.; Bernacchi, S.; Herwig, C.; Limbeck, A.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2014**, 101, 123. doi:10.1016/j.sab.2014.07.023.
78. Babos, D.V.; Bechlin, M.A.; Barros, A.I.; Ferreira, E.C.; Neto, J.A.G.; Oliveira, S.R.; *Talanta.* **2016**, 152, 457–462. doi:10.1016/j.talanta.2016.02.046.
79. Kowalewska, Z.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2012**, 71, 31. doi:10.1016/j.sab.2012.04.002.
80. Resano, M.; Bolea-Fernandez, E.; Mozas, E.; Florez, R.M.; Grinberg, P.; Sturgeon, E.R.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2013**, 28, 657. doi:10.1039/c3ja30377b.
81. Brum, D.M.; Lima, C.F.; Robaina, N.F.; Fonseca, T.C.O.; Cassella, R.J.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2011**, 66, 338. doi:10.1016/j.sab.2011.02.001.
82. Bonta, M.; Hegedus, B.; Limbeck, A.; *Anal. Chim. Acta.* **2016**, 908, 54. doi:10.1016/j.aca.2015.12.048.
83. Nunes, M.A.G.; Voss, M.; Corazza, G.; Flores, E.M.M.; Dressler, V.L.; *Anal. Chim. Acta.* **2016**, 905, 51. doi:10.1016/j.aca.2015.11.049.
84. Aramendía, M.; Rello, L.; Vanhaecke, F.; Resano, M.; *Anal. Chem.* **2012**, 84, 8682. doi:10.1021/ac3018839.
85. Ren, X.; Paehler, T.; Zimmer, M.; Guo, Z.; Zane, P.; Emmons, G.T.; *Bioanalysis.* **2010**, 2, 1469. doi:10.4155/bio.10.96.
86. Zakaria, R.; Allen, K.J.; Koplín, J.J.; Roche, P.; Greaves, R.F.; *EJIFCC.* **2016**, 27, 288.
87. Antunes, M.V.; Charão, M.F.; Linden, R.; *Clin. Biochem.* **2016**, 49, 1035. doi:10.1016/j.clinbiochem.2016.05.004.
88. Oliveira, A.P.; Neto, J.A.G.; Nóbrega, J.A.; Oliveira, P. V.; *Talanta.* **2004**, 64, 334. doi:10.1016/j.talanta.2004.02.032.

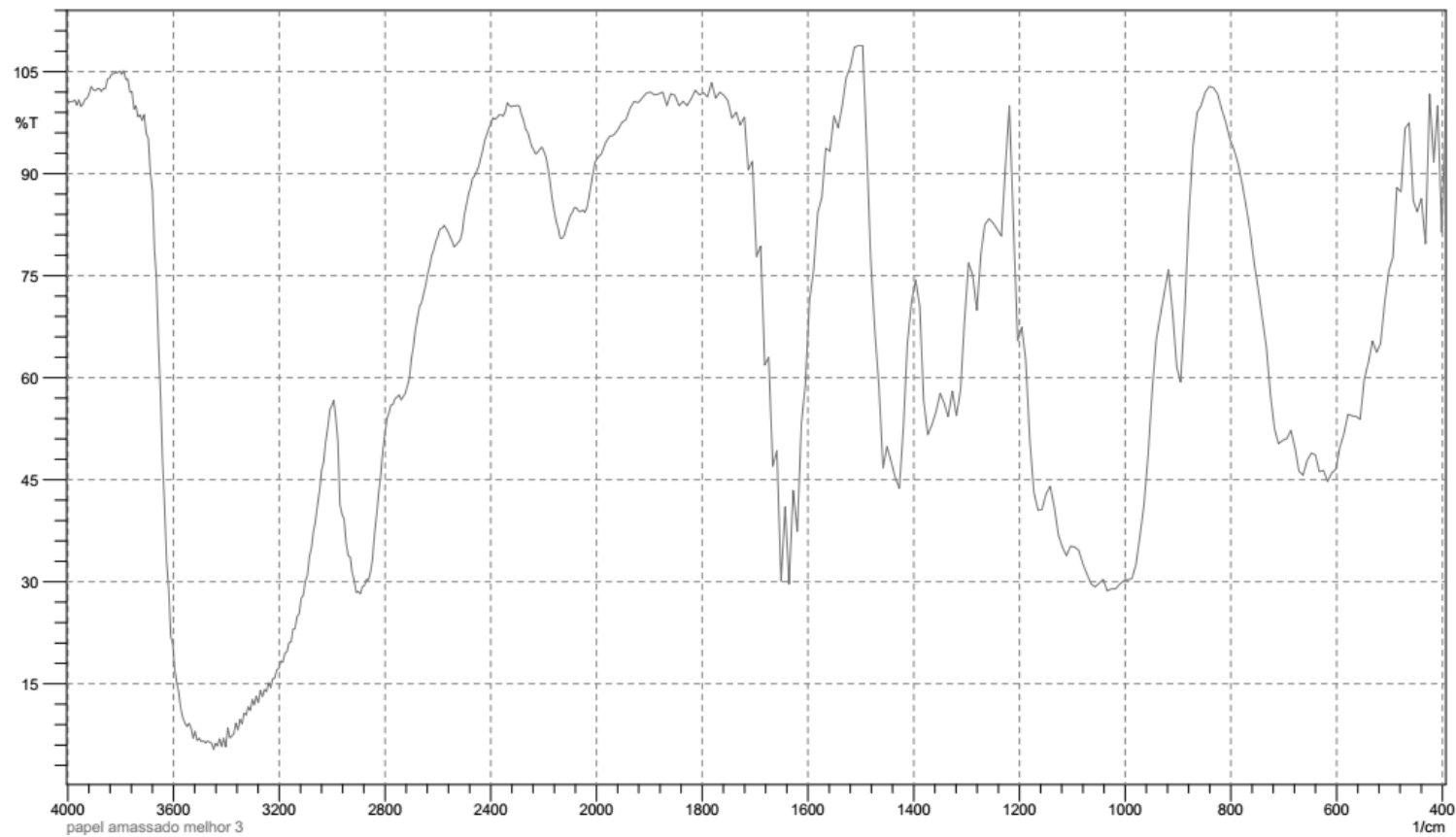
89. Bechlin, M.A.; Fortunato, F.M.; Ferreira, E.C.; Neto, J.A.G.; Nobrega, J.A.; Donati, G.L.; Jones, B.T.; *Anal. Chim. Acta.* **2014**, 831, 24. doi:10.1016/j.aca.2014.05.002.
90. Calixto de Campos, R.; Reis dos Santos, H.; Grinberg, P.; *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* **2002**, 57, 15. doi:10.1016/S0584-8547(01)00362-7.
91. Saint’Pierre, T.D. Desenvolvimento De Métodos Analíticos Para Determinação De Metais Traço Em Álcool Combustível E Gasolina Por Espectrometrias De Absorção Atômica E De Massa Com Plasma Indutivamente Acoplado, Tese de doutorado – UFSC, 2004.
92. Teixeira, L.S.G.; Bezerra, M.D.A.; Lemos, V.A.; Santos, H.C.; Jesus, D.S.; Costa, A.C.S.; *Sep. Sci. Technol.* **2005**, 40, 2555. doi:10.1080/01496390500267707.
93. Santos, L.N.; Neto, J.A.G.; Caldas, N.M.; *Fuel.* **2012**, 99, 9. doi:10.1016/j.fuel.2012.04.024.
94. Luz, M.S.; Nascimento, A.N.; Oliveira, P. V.; *Talanta.* **2013**, 115, 409. doi:10.1016/j.talanta.2013.05.034.
95. Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W.; *Comprehensive Cellulose Chemistry Vol. 2*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha, 1998. doi:10.1002/3527601937.
96. Urbanski, T.; *Spectrosc. Examin.*, **1965**, 8, 377.
97. D Klemm, D.; Philipp, B.; Heinze, T.; Heinze, U.; Wagenknecht, W.; *Comprehensive Cellulose Chemistry Vol. 1*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Alemanha, 1998. doi:10.1002/3527601929.
98. Abderrahim, B.; Abderrahman, E.; Mohamed, A.; Fatima, T.; Abdesselam, T.; Krim, O.; *World J. Environ. Eng.* **2015**, 3, 95. doi:10.12691/WJEE-3-4-1.
99. Ruxton, G.D.; *Behav. Ecol.* **2006**, 17, 688. doi:10.1093/beheco/ark016.

8. APÊNDICE

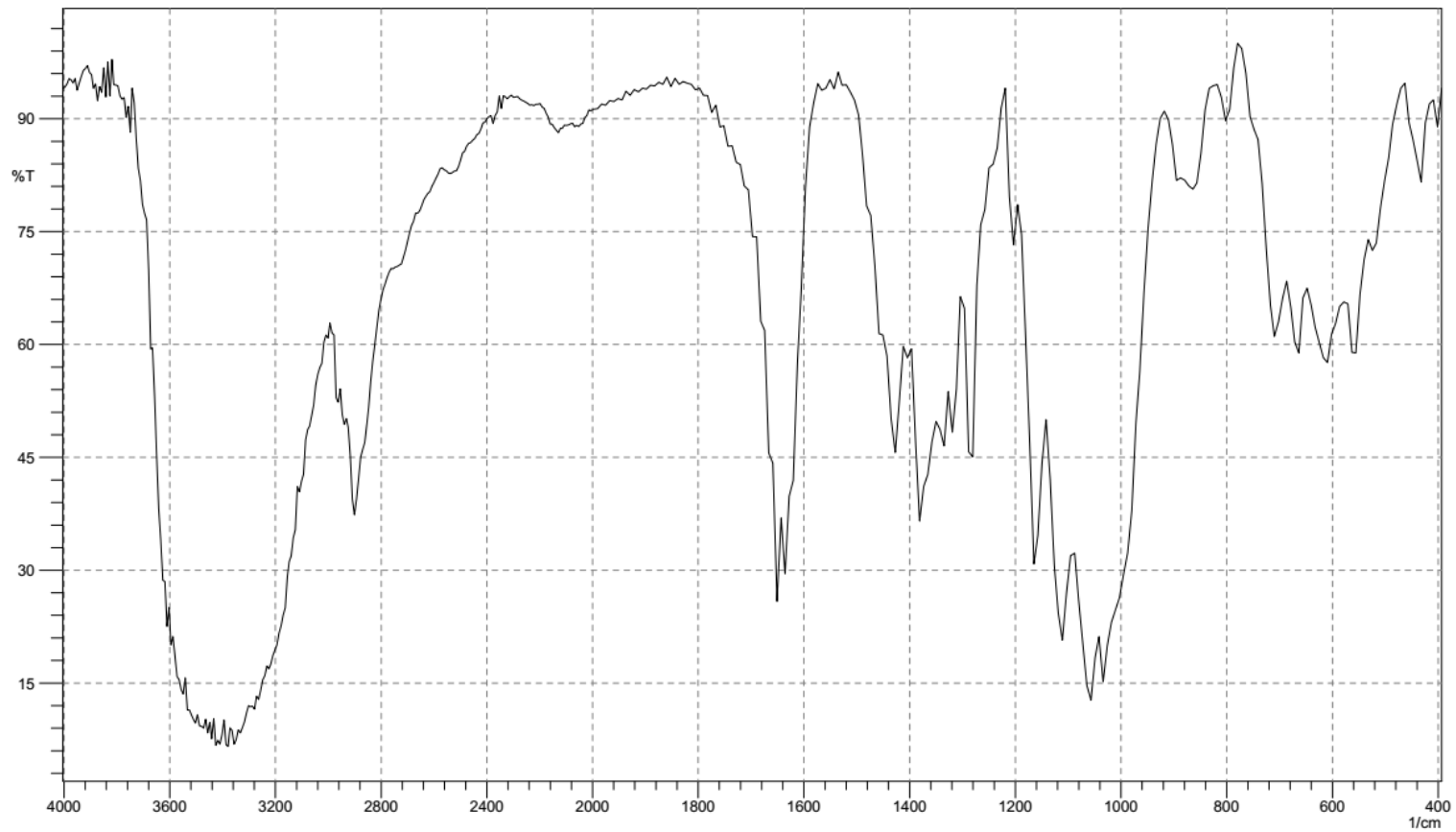
A. ESPECTROS DE INFRAVERMELHO



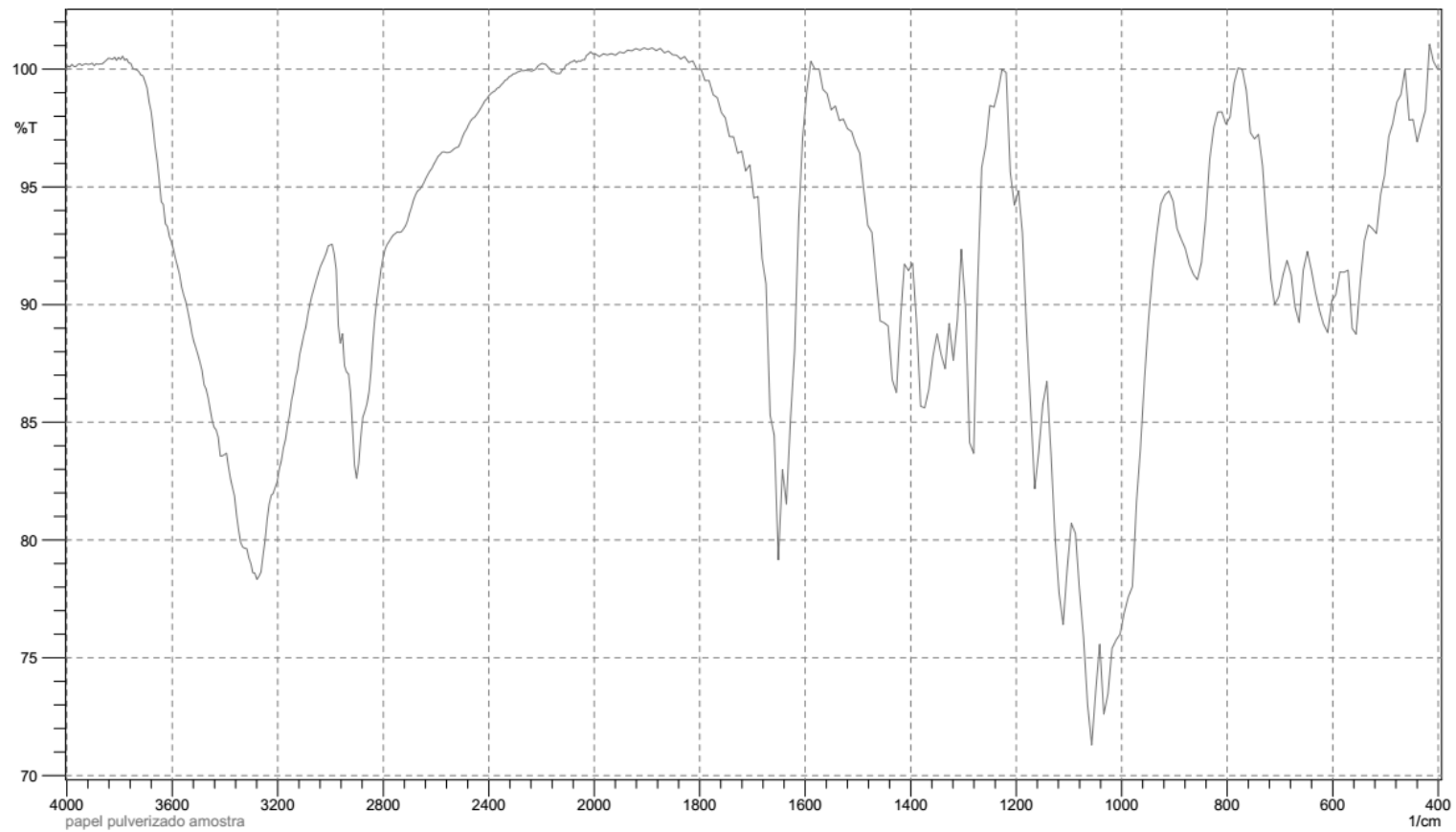
Apêndice A. 1. Espectro de infravermelho de amostra de celulose pura



Apêndice A. 2. Espectro de infravermelho de papel-filtro sem amostra de gasolina automotiva depositada



Apêndice A. 3. Espectro de infravermelho de papel-filtro pulverizado sem amostra de gasolina automotiva depositada



Apêndice A. 4 Espectro de infravermelho de papel-filtro pulverizado com amostra de gasolina automotiva (G3 – 1 mL) depositada