

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Química

Programa de Pós-Graduação em Química

Tese de Doutorado

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS DE ÓLEO
LUBRIFICANTE, GASOLINA E ETANOL COMBUSTÍVEL
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

Doutoranda: Clarice Caldeira Leite

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

Porto Alegre, dezembro de 2015

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

Clarice Caldeira Leite

**DETERMINAÇÃO DE METAIS EM AMOSTRAS DE ÓLEO
LUBRIFICANTE, GASOLINA E ETANOL COMBUSTÍVEL
POR ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA**

Tese apresentada como requisito parcial
para obtenção do grau de doutor em Química

Prof. Dr. Márcia Messias da Silva

Orientador

Porto Alegre, dezembro de 2015

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a minha mãe Vera Leite. Obrigada pela minha vida, por acreditar em mim, sem você nada disso seria possível.

Eu te amo

Com Deus o impossível não existe.

Resplandecente é a sabedoria,

E sua beleza é inalterável:

Os que a amam descobrem-na facilmente.

Os que a procuram encontram-na.

Ela antecipa-se aos que a desejam.

Quem para possuí-la levanta-se de madrugada,

Não terá trabalho,

Porque a encontrará sentada a sua porta.

(Sabedoria 6: 12-14)

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me concedido a força e capacidade para a realização deste trabalho.

À professora Dr^a Márcia Messias da Silva, pela orientação, paciência e dedicação ao longo da realização deste trabalho.

Ao professor Dr. José Gregório. Obrigada pela sua orientação, e pelos valiosos aprendizados e oportunidades concedidas ao longo da minha atuação como bolsista REUNI.

À professora Dr^a Maria Goreti Rodrigues Vale pela utilização da infra-estrutura do laboratório.

Ao meu irmão e afilhado José Antônio pelo apoio e incentivo ao longo desta caminhada e, sobretudo pelo entendimento das minhas ausências ao longo destes quatro anos.

À minha irmã Cláudia e meu cunhado Alexandre Valente pelo apoio e palavras de incentivo.

Ao meu tio Roberto (Beto), muito obrigada pelo amor, apoio e incentivo. Você sempre será meu exemplo.

À minha querida amiga Silene Pereira da Silva, obrigada pelo apoio, carinho e ajuda ao longo deste trabalho e ao longo da nossa história de amizade.

À minha amiga e irmã Greici Alves Antunes, pelo apoio e incentivo durante esses quatro anos de lutas e vitórias.

Ao meu amigo Alexandre de Jesus, obrigada por toda ajuda ao longo da realização deste trabalho. Aprendi muito com você.

Ao meu amigo querido Marcus Vinicius Barcelos de Fraga, obrigada pelo apoio e pela amizade e companheirismo ao longo deste trabalho. Nossa amizade será para sempre.

Aos amigos Leandro Kolling e Mariana Potes, obrigada por toda ajuda apoio e incentivo.

As Bolsistas de iniciação Científica Lara Brum e Helena Arêde que contribuíram para a realização deste trabalho.

À Universidade Federal do Rio Grande do Sul pela oportunidade oferecida para a realização deste trabalho.

À Capes pela Bolsa de doutorado concedida.

PRODUÇÃO CIENTÍFICA GERADA POR ESTE TRABALHO

ARTIGOS COMPLETOS PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICOS

Leite, C. C.; Zmozinsk, A. V.; Vale M. G. R.; Silva, M. M. Determination of Fe, Cr, and Cu in used lubricating oils by ET AAS using a microemulsion process for sample preparation. *Analytical Methods*, **2015**, 7, 3363-3371.

Leite, C. C.; Jesus, A.; Potes, M. L, Vieira, M.; SAMIOS, D.; Silva, M. M Direct Determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb and Zn in ethanol Fuel by high resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry, *Energy & fuel*, **2015**, 29, 7358–7363.

LEITE, C.C.; FERRAO, M. F.; SAMIOS, D.; Silva, M. M. Determination of lead, copper and iron and gasoline by HR-CS F AAS using emulsion breaking as sample preparation. Sendo redigido.

TRABALHOS APRESENTADOS EM EVENTOS EM EVENTOS

Leite, C. C.; Zmozinsk, A. V.; Jesus, A.; Antunes, G. A.; Vale M. G. R.; Silva, M. M. Determination of iron and Chromium in used lubricating oils by electrothermal atomic absorption spectrometry using microemulsion. **12th Rio Symposium on Atomic spectrometry. 2012**

Leite, C. C.; Zmozinsk, A. V.; Brum, L. S. B.; Vale M. G. R.; Silva, M. M. Determinação de Fe, Cr e Cu em óleo lubrificante usado por GF- AAS utilizando Microemulsão. **17 ° Encontro Nacional de Química Analítica. 2013**

Leite, C. C.; Jesus, A.; Brum, L. S. B.; Antunes, G. A.; Potes, M. L.; Kolling, L.; Silva, M. M. Determinação de Cu, Fe e Na em álcool etílico combustível por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com chama. **17 ° Encontro Nacional de Química Analítica. 2013**

LEITE, C. C.; FERRAO, M. F.; Arede, R. H.; SAMIOS, D.; Silva, M. M. Determination of lead, copper and iron and gasoline by HR-CS F AAS using emulsion breaking as sample preparation. **13th Rio Symposium on Atomic spectrometry. 2014**

DEMAIS TRABALHOS PUBLICADOS EM EVENTOS

Antunes, G. A.; **LEITE, C. C.**; Jesus, A.; PIATNICKI, C. M. S.; Silva. Y.P.; Silva, M.M. Determinação de ferro e cobre em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com chama utilizando microemulsão como preparo de amostra. **Simpósio Nacional de Biocombustíveis, ULBRA Canoas- Destaque Simpósio Nacional de Biocombustíveis, ULBRA Canoas. 2013**

Antunes, G. A.; **LEITE, C. C.**; Jesus, A.; Silva, M.M . Determinação de cobre ferro e zinco em biodiesel por espectrometria de absorção atômica com chama utilizando microemulsão como preparo de amostra. **5° CONGRESO IBEROAMERICANO DE QUÍMICA ANALÍTICA. 2013**

LEITE, C. C.; Antunes, G. A.; Jesus, A.; Silva, M.M. The use of microemulsion as sample preparation for the determination of Iron in Biodiesel samples by F AAS. **11th Rio Symposium on Atomic spectrometry. 2011**

ARTIGOS COMPLETOS PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICOS RELATIVOS AO PROGRAMA REUNI-CAPEs

LEITE, C. C. ; Silva, C.B.; Fraga, M.V.B.; Gregório, J. R. O Programa de apoio á graduação em Química (PAG-Química) da universidade Federal do Rio Grande do Sul- Sua contribuição para a democratização e permanência dos estudantes no ensino superior – Submetido - *Revista Electrónica de Enseñanza de las Ciências*-2015

LEITE, C. C.; Gregorio, J. R.; Fraga, M. V. B.; Silva, C. B.; O Programa de apoio á graduação em Química (PAG-Química) –A visão dos docentes em formação- Sendo redigido

TRABALHOS PUBLICADOS EM EVENTOS EM EVENTOS RELATIVOS AO PROGRAMA REUNI-CAPEs

LEITE, C. C.; Silva, C. B.; Fraga, M. V. B.; Gregório, J. R. Influência do Programa de Apoio a graduação em Química (PAG-QUÍMICA) no combate a evasão e reprovação nas disciplinas básicas nos cursos de ciências exatas e da terra e engenharias. Análise comparativa do desempenho acadêmico.- Destaque- X Salão de Ensino, UFGRS. 2014

LEITE, C. C.; Fraga, M. V. B ; Silva, C. B.; Gregório, J. R . O PAG-Química no apoio aos cursos de Engenharias: uma oportunidade desperdiçada. IX Salão de Ensino, UFGRS. 2013

LEITE, C. C.; Gregório, J. R.; Fraga, M. V. B.; Silva, C.B. O Programa de apoio á graduação em Química (PAG-Química) – A visão dos docentes em formação. IX Salão de Ensino, UFGRS. 2013

LEITE, C. C.; MENEZES, E. W.; Gregorio, J. R. Programa de apoio a Graduação PAG) em disciplinas de química. VII Salão de Ensino, UFGRS. 2011

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xi
LISTA DE TABELAS	xii
LISTA DE ABREVIATURAS	xiv
Resumo.....	xvi
Abstract	xvii
Introdução.....	1
2. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1 Petróleo.....	4
2.2 Metais em petróleo	5
2.3 Óleos Lubrificantes	6
2.4 A Presença de metais e/ou elementos-traço em óleo lubrificante	7
2.5 O controle de qualidade dos óleos lubrificantes.....	8
2.6 Gasolina.....	9
2.7 Presença de metais em gasolina	11
2.8 Controle de qualidade da gasolina.....	12
2.9 Etanol combustível.....	15
2.10 A presença de metais em etanol	18
2.11 Controle de qualidade do etanol.....	19
2.12 Determinação de elementos-traço em petróleo e derivados e biocombustíveis	21
2.13 Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES).....	22
2.14 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)	23
2.15 Espectrometria de Absorção Atômica com Chama (F AAS).....	24
2.16 Espectrometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite (GF AAS).....	25
2.17 Espectrometria de absorção atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua por Chama (HR-CS F AAS)	28
2.18 Métodos de preparação de amostras para determinação de metais em óleos lubrificantes, gasolina e etanol	29
2.19 Digestão ácida ou mineralização.....	30

2.20 Diluição com solvente orgânico	30
2.21 Emulsão e microemulsão.....	31
2.22 Técnicas de Pré-concentração	33
2.23 Quebra de emulsão	34
2.24 Resumo dos principais métodos para determinação de metais e/ou elementos-traço em óleos lubrificantes, gasolina e etanol por espectrometria de absorção atômica	35
3. Objetivos	38
3.1 Determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleos lubrificantes usados por GF AAS utilizando microemulsão como preparo de amostra.....	38
3.2 Determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, N, Ni, Pb e Zn em álcool etílico combustível por HR-CS F AAS.....	39
3.3 Determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra por HR-CS F AAS	39
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	41
4.1 Instrumentação	41
4.1.1 Determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleos lubrificantes usados por GF AAS.....	41
4.1.2 Determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em álcool etanol combustível por HR-CS F AAS	42
4.1.3 Determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra por HR-CS F AAS	44
4.2 Reagentes, soluções e amostras.....	44
4.3 Limpeza dos materiais e vidrarias	46
4.4 Procedimentos	46
4.4.1 Determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleos lubrificantes usados por GF AAS.....	46
4.4.1.2 Digestão ácida	47
4.4.2.3 Determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em em álcool etanol combustível e por HR-CS F AAS	47
4.4.2.4 Determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra por HR-CS F AAS	48
5. Resultados	51
5.1 Determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleos lubrificantes usados por GF AAS ...	51

5.1.1	Formação da microemulsão.....	51
5.1.2	Programa de temperatura.....	54
5.1.3	Estudos de estabilidade	58
5.1.4	Parâmetros de mérito e exatidão do método.....	60
5.1.5	Determinação de Fe, Cr e Cu em material de referência certificado NIST (SRM 1084 ^a) e em amostras de óleo lubrificante usado	62
5.2	Determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em álcool etanol combustível e quantificação (HR-CS F AAS).....	63
5.2.1	Otimização dos parâmetros instrumentais.....	63
5.2.2	Testes com supressor de ionização.....	64
5.2.2	Parâmetros de mérito.....	66
5.2.3	Testes de Recuperação	68
5.2.4	Determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em etanol combustível.....	69
5.3	Determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra por HR-CS F AAS.	71
5.3.1	Determinação do conteúdo de etanol anidro na gasolina	71
5.3.2	Parâmetros instrumentais.....	71
5.3.3	Otimização multivariada da extração induzida por quebra de emulsão	72
5.3.4	Avaliação da eficiência de extração	77
5.3.7	Parâmetros de mérito.....	79
5.3.8	Determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra por HR-CS F AAS	82
6	Conclusões	83
6.1	Determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleos lubrificantes usados por GF AAS utilizando microemulsão como preparo de amostra.....	83
6.2	Determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em álcool etanol combustível e quantificação (HR-CS F AAS).....	83
6.3	Determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra por HR-CS F AAS	84
7	Referências Bibliográficas	85

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** - Representação esquemática das estruturas das emulsões simples e múltiplas mais comuns.....32
- Figura 2.** Principais técnicas utilizadas de determinação de metais e/ou elementos-traço em etanol combustível.....36
- Figura 3.** Diagrama pseudo-ternário contendo: HNO_3 14 mol L^{-1} e as proporções de Triton X - 100/n-propanol (1:11 m/m) e óleo lubrificante/querosene (1:17 m/m) misturados a 25°C. Região I: emulsão; Região II: microemulsão.....53
- Figura 4.** Curvas de pirólise em ET AAS em padrão inorgânico -■- para Fe, Cr e Cu; amostras -○- M-02 para Fe, Cr e M-01 para Cu com temperaturas de atomização para Fe $T_a = 2300$ °C, Cr, $T_a = 2500$ °C e Cu $T_a = 2100$ °C.....56
- Figura 5.** Perfis de Absorvância para Fe a) 3ng de Ferro, b) Amostra M-02 $T_a = 2300$ °C, Cr C) 0,1 ng de cromo, D) Amostra M-02, $T_a = 2500$ °C e Cu E) 0,2 ng de cobre, F) Amostra M-01, $T_a = 2100$ °C.....57
- Figura 6.** Estabilidade do sinal de Fe, Cr e Cu em dias nas amostras de óleo lubrificante usado.....59
- Figura 7.** Influência do Césio na absorvância do na amostra EF-01.....65
- Figura 8.** Gráficos de distribuição normal para os elementos Cu, Fe e Pb..... 74
- Figura 9.** Superfícies de repostas para Cu, Fe e Pb obtidas com delineamento experimental baseado no design Doehlert.....76
- Figura 10.** Formação da quebra de emulsão após aquecimento de 90°C..... 78

LISTA DE TABELAS

Tabela I. Composição química elementar encontrada no petróleo bruto.....	04
Tabela II. Faixas de concentração dos constituintes encontradas no petróleo, após o craqueamento.....	05
Tabela III. Parâmetros de qualidade monitorados na gasolina pelos laboratórios integrantes do PMQC.....	14
Tabela IV. Determinação de elementos traço em óleos lubrificantes e gasolina utilizando emulsão e microemulsão como preparo de amostra.....	38
Tabela V. Parâmetros instrumentais utilizados para as medidas por GF AAS.....	37
Tabela VI. Programa de temperatura do forno de grafite para determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleo lubrificante usado utilizando GF AAS.....	41
Tabela VII. Parâmetros instrumentais para determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em etanol combustível por HR-CS F AAS.....	42
Tabela VIII. Parâmetros instrumentais para determinação Cu e Fe para aplicação da norma NBR 11331.....	43
Tabela IX. Parâmetros instrumentais para determinação Cu, Fe, e Pb em amostras de gasolina por HR-CS F AAS	44
Tabela X. Concentrações dos diferentes padrões utilizados para a construção das curvas de calibração.....	48
Tabela XI. Concentrações dos diferentes padrões utilizados para a construção das curvas de calibração.....	49
Tabela XII. Parâmetros de mérito para Fe, Cr e Cu utilizando padrão aquoso e microemulsão por GF AAS	61
Tabela XIII. Valor da concentração de Fe, Cr e Cu para material certificado SRM 1084 ^a	62
Tabela XIV. Determinação de Fe, Cr e Cu em óleos lubrificantes usados por GF AAS.....	63
Tabela XV. Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Cu e Fe pela Norma NBR 11331 (LS F AAS) e pelo método proposto (HR-CS F AAS).....	66

Tabela XVI. Parâmetros de mérito sódio utilizando norma NBR 1042 (fotometria de chama) e pelo método proposto (HR-CS AAS).....	67
Tabela XVII. Parâmetros de mérito para a determinação de Mn, Co, Ni, Cd, Pb, Zn por HR-CS-F AAS.....	67
Tabela XVIII. Determinação de Cu, Fe e Na em etanol combustível por LS - FAAS, HR-CS FAAS e fotometria de chama.....	69
Tabela XIX. Resultados obtidos com aplicação do design Doehlert.....	73
Tabela XX. Sinais de absorvância após aplicação de três procedimentos de quebra de emulsão na mesma amostra. Os valores são expressos como média \pm desvio padrão (n=3).....	79
Tabela XXI. Parâmetros de mérito para a determinação de Pb, Cu e Fe em gasolina por (HR-CS F AAS) em solução aquosa.....	80
Tabela XXII. Parâmetros de mérito para a determinação de Pb, Cu e Fe em gasolina por (HR-CS F AAS) utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra.....	81

LISTA DE ABREVIATURAS

AEC: Álcool etanol combustível

A_{int} : Absorvância Integrada

AAS: Espectrometria de Absorção Atômica (do inglês: *Atomic Absorption Spectrometry*)

AES: Espectrometria de Emissão Atômica (do inglês *Atomic Emission Spectrometry*)

AFS: Espectrometria de Fluorescência Atômica (do inglês *Atomic Fluorescence Spectrometry*)

ABNT: Associação Brasileira de Normas Técnicas

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

C_o : Concentração característica

CRM: Material de Referência Certificado (do inglês Certified Reference Material)

C/O: Combustível/oxidante

CNPE: Conselho Nacional de Política Energética

DA: Digestão ácida

ET AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com Atomização Eletrotérmica (do inglês, *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*)

F AAS: Espectrometria de Absorção Atômica com 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 F AAS: Espectrometria de Absorção Atômica de Alta Resolução com Fonte Contínua com Chama (do inglês *High Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry*)

ICP OES: Espectrometria de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (do inglês *Inductively Coupled Plasma Atomic Emission Spectrometry*)

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

LD: Limite de detecção

LQ: Limite de quantificação

ME: Microemulsão

NBR: Norma Brasileira Regulamentadora

NIST: National Institute of Standards and Technology

R: Fator de correlação

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

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

Ta: Temperatura de atomização

Tp: Temperatura de pirólise

W/O: (água em óleo (do inglês: *water in oil*)

O/W: (óleo em água (do inglês: *oil-in water*)

V/V: Volume por Volume

Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidos e otimizados procedimentos analíticos rápidos, precisos e exatos para a determinação de elementos traço em amostras de óleo lubrificante, álcool etanol combustível (AEC) e gasolina. Para a determinação de Fe, Cr e Cu em óleo lubrificante foi utilizada a técnica de espectrometria de absorção atômica com forno de grafite. As amostras foram diluídas com uma pequena quantidade de querosene de aviação, *n*-propanol, ácido nítrico concentrado e Triton X-100, formando uma microemulsão. Para a determinação de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em AEC, as amostras foram analisadas diretamente através de determinação sequencial multielementar por espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua com chama (HR-CS F AAS). Na determinação de Cu, Fe e Pb em gasolina foi desenvolvido um procedimento de extração e pré-concentração denominado quebra de emulsão. Esse processo consiste na formação de uma emulsão de gasolina com uma fase aquosa rica em surfactante e ácido. Após a separação das fases foi realizada a determinação dos analitos na fase aquosa por HR-CS F AAS. Os resultados obtidos através dos métodos desenvolvidos foram validados utilizando testes de recuperação, digestão ácida e análise de material de referência certificado.

Abstract

In this study rapid, precise and accurate analytical procedures, for the determination of trace components in samples of lubricating oil, fuel ethanol alcohol (AEC) and gasoline were developed. Graphite furnace atomic absorption spectrometry was used for the determination of Fe, Cr and Cu in used lubricating oil with. The samples were diluted with a small amount of aviation kerosene and *n*-propanol, concentrated nitric acid and Triton X-100, forming a microemulsion. For the determination of Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb and Zn in AEC samples were analyzed directly through sequential multielement determination by High Resolution Continuum Source Flame Atomic Absorption Spectrometry of (HR-CS F AAS). In the determination of Cu, Fe and Pb in gasoline an extraction method based on emulsion breaking has been developed. This process comprises forming an emulsion of gasoline with an aqueous phase rich in surfactant and acid. After the phase separation the determination of analytes in aqueous phase was carried out by HR-CS F AAS. The accuracy of the obtained results was evaluated using recovery tests, acid digestion and certified reference material analysis.

Introdução

Muitos elementos metálicos são constituintes naturais do petróleo e conseqüentemente de seus derivados, como a gasolina, mas também podem ser incorporados durante as etapas de processamento do produto, através do contato com os equipamentos usados no processo de refino ou destilação, estocagem e transporte.¹ Já nos biocombustíveis, esses contaminantes podem ser oriundos de sua matéria prima devido às características do solo, à poluição atmosférica e aos produtos utilizados durante o plantio. Eles também podem ser incorporados durante o processo de destilação, armazenagem e transporte em contêineres metálicos. Ainda, algumas espécies metálicas são utilizadas como aditivos. Entretanto, com exceção dos aditivos específicos para melhorar as características dos combustíveis, a presença de metais é indesejável, mesmo em baixas concentrações,² podendo aumentar a formação de partículas sólidas que são normalmente chamadas de goma. Essa goma pode se depositar na superfície interna dos motores levando o combustível a um baixo desempenho e a diminuição da durabilidade do motor e da sua eficiência. Outro problema reportado pela presença de íons metálicos como Na é a aceleração do processo de corrosão dos motores. É importante destacar também que os íons metálicos e/ou elementos traço presentes neste biocombustível podem aumentar os níveis de emissão de poluentes, causando poluição de solo, ar e águas, agravando os problemas relativos a saúde pública.²

Em relação aos óleos lubrificantes as concentrações dos elementos como Ag, Al, Ca, Cr, Cu, Fe, Ni, Zn, Mg, Mo, Pb, Ti, Si, Sb e Sn podem ser um indicador de qualidade e /ou do desgaste de partes metálicas de motores e turbinas. Os componentes do motor sofrem um contínuo desgaste em condições normais de operação, que podem ser físicos (fricção entre as partes metálicas, alta temperatura e pressão) ou químicos (corrosão).³

Neste cenário, fica evidente que a estabilidade e a qualidade dos combustíveis líquidos, bem como seu impacto ambiental podem ser afetadas pela presença de metais. Por estas razões, os métodos analíticos para a determinação de metais em derivados de petróleo e biocombustíveis devem ser sensíveis, seletivos, rápidos, simples e baratos, a fim de serem facilmente empregados em procedimentos de rotina.⁴

Uma variedade de técnicas tem sido utilizada para a determinação de metais e metalóides em petróleo e derivados e biocombustíveis tais como: A espectrometria de absorção e emissão atômica com chama (F AAS; F AES), espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS), espectrometria de emissão óptica com fonte de plasma indutivamente acoplado (ICP OES) e espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP- MS).

Em 2003, foi introduzida no mercado a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS) sendo considerada uma técnica relativamente nova. A lâmpada de arco curto de xenônio, usada como fonte de radiação contínua, proporciona a possibilidade de determinar quase todos os elementos conhecidos de forma seqüencial rápida. Existe a possibilidade de se utilizar as linhas principais e secundárias sem perda na relação sinal ruído. Além disso, a elevada tolerância da chama a solventes orgânicos permite a análise direta de amostras de combustíveis.

O tratamento da amostra é provavelmente a fase mais crítica na determinação de metais em petróleo e derivados e biocombustíveis. Este consiste em submeter à amostra a um procedimento que a torne compatível com a instrumentação utilizada na análise.

Poucos trabalhos na literatura citam a determinação de metais em combustíveis sem qualquer tratamento prévio. A introdução direta de amostras de combustíveis para determinação de metais e/ou elementos-traço apresenta alguns problemas de ordem geral, tais como: volatilidade, a inflamabilidade e imiscibilidade com a água e uma série de problemas específicos, dependendo da técnica a ser utilizada.

Naturalmente, quando se fala em tratamento de amostras outro aspecto a ser considerado é a forma com que estas amostras são tratadas. Uma excessiva manipulação das amostras pode levar a problemas graves tais como sua contaminação ou até mesmo perdas de analitos comprometendo a exatidão nas determinações. Deste modo, diversos procedimentos vêm sendo empregados para o pré-tratamento das amostras para a extração do analito, dissolução/digestão ácida, a diluição com solventes adequados, e a conversão das amostras em emulsões ou microemulsões que possam posteriormente ser injetadas em diferentes instrumentos, sendo que esta última vem apresentando um grande desenvolvimento nos últimos anos. Neste método de preparo, as amostras são misturadas com água e reagentes específicos de modo a permitir sua completa homogeneização no meio empregado, devido à dispersão e estabilização das

microgotas da amostra na fase aquosa, que leva á viscosidades próximas a da água e facilita sua introdução nos instrumentos de análise. Nos meios emulsificados ou microemulsificados é possível a adição de ácidos inorgânicos para aumentar a estabilidade do analito durante o processo de análise, além da possibilidade de utilizar padrões aquosos inorgânicos para calibração. Na maioria dos trabalhos é relatado que o tempo de preparo de amostra é relativamente rápido.

Outro método de preparo de amostra proposto recentemente para determinação de metais e/ou elementos traço em combustíveis, biocombustíveis e derivados de petróleo é o método de quebra de emulsão. O processo é baseado na formação de uma emulsão de óleo com surfactante e ácido e sua posterior quebra por aquecimento ou centrifugação com formação de 2 ou 3 fases distintas: (1) fase orgânica, contendo a amostra (óleo empregado); (2) fase aquosa contendo ácidos e metais extraídos; e (3) fase rica em surfactante (dependendo do tipo de óleo usado). Devido à maior afinidade dos íons metálicos com a fase aquosa ácida, estes se concentram nesta fase podendo ser determinados por diferentes técnicas analíticas.

Este trabalho apresenta o desenvolvimento de métodos por espectrometria de absorção atômica para a determinação de metais e/ou elementos-traço em óleos lubrificantes usados, etanol combustível e gasolina. O presente trabalho está dividido em três partes distintas: Na primeira será discutido o desenvolvimento de um método analítico para a determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleo lubrificante usado na forma de microemulsão e quantificação através de GF AAS; na segunda parte será discutida a determinação de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb, e Zn em etanol combustível através de análise direta por HR-CS F AAS, e na terceira parte será abordada a determinação de Cu, Fe, e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como técnica de preparo de amostra e determinação por HR-CS F AAS.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Petróleo

É definido como uma substância oleosa, homogênea e inflamável, geralmente menos densa que a água com cheiro característico e coloração que pode variar desde incolor a castanho claro até o preto.⁵

O petróleo é constituído principalmente por uma série de hidrocarbonetos, desde compostos saturados até aromáticos, contendo também compostos heteronucleares, água emulsificada e elementos-traço. Sua composição elementar está descrita na tabela I.

Tabela I. Composição química elementar encontrada no petróleo bruto.⁶

Elemento	Faixa de concentração (% , m/m)
Carbono	84-87
Hidrogênio	11-14
Enxofre	0,06-2
Nitrogênio	0,1-2
Oxigênio	0,1-2
Elementos-traço	< 0,1

O petróleo e seus derivados são um dos maiores responsáveis pelo fornecimento de energia para o mundo moderno, além de serem usados como matéria prima de uma grande variedade de substâncias químicas, tais como os polímeros polietileno, policloreto de vinila (PVC), polipropileno e poliestireno entre outros.^{1,5}

Na tabela II é encontrada a descrição das faixas de concentração das frações encontradas no petróleo após o craqueamento. Apesar de serem grandes os esforços de muitos países em obter fontes de combustíveis, principalmente os renováveis, o petróleo é a principal fonte de obtenção dos combustíveis utilizados e ainda será por muitos anos. Diariamente são utilizados milhões de litros de combustíveis como gasolina, diesel, querosene de avião entre outros. Somente o consumo mundial de gasolina é de cerca de 3,51 milhões de litros por dia.¹

Tabela II. Faixas de concentração dos constituintes encontradas no petróleo, após o craqueamento.^{7,8}

Fração do petróleo	Faixa de concentração (% , m/m)
Gasolina	16-46
Diesel	27-37
Querosene	5-11
Coque	~ 5
Gases liquefeitos	4-8
Naftas e Solventes	~11
Óleos lubrificantes	~1
Óleo combustível	8-18

2.2 Metais em petróleo

A ocorrência de metais no petróleo ou em suas frações é de grande interesse analítico e conhecer a concentração de metais em petróleo é de extrema importância para o processo de fracionamento, corrosão e poluição do meio ambiente.⁹

Estes estão presentes em proporções específicas em um dado poço de petróleo e são transportados proporcionalmente através dos processos de refinamento, estando presente nos produtos intermediários e finais, mesmo que em concentrações reduzidas. Assim, o teor de metais e elementos-traço pode influenciar diretamente na qualidade dos produtos refinados.¹⁰

Alguns metais, como Ni e V são componentes naturais do petróleo e, conseqüentemente são encontrados em todos os seus derivados embora na maioria das vezes, em concentrações significativamente baixas. A quantificação de metais como o Ni e V é importante para que se possa traçar a origem do óleo cru, assim como a migração e maturação.^{6,8,11}

É importante salientar que o Ni também é um dos elementos a ser controlado nas emissões de plantas de combustão de óleo devido aos seus efeitos mutagênicos e carcinogênicos, sendo também considerado um sério envenenador de catalisadores. As diretrizes da comunidade européia limitam sua concentração em 1 mg L^{-1} .⁶ O V é ainda responsável por problemas de corrosão que derivam da formação de vanadatos de sódio, (Na_3VO_4) que têm baixos pontos de ebulição. Os vanadatos fundidos reagem

com a superfície do metal dos superaquecedores formando óxidos do metal. Este problema pode ocorrer, por exemplo, na câmara de combustão de usinas geradoras de energia.¹²

Outros elementos como Fe e Zn, podem ser transferidos para combustíveis durante a estocagem e o transporte, uma vez que são constituintes de tanques de armazenamento e de recipientes usados no transporte. O Cu pode ser inserido durante o craqueamento do petróleo, ou seja, durante a etapa de refino.¹³

Como exposto, o teor de metais presentes no petróleo pode influenciar na qualidade de todos os produtos refinados. Assim, a presença de metais e/ou elementos-traço é indesejável e influencia no preço dos produtos. Por essa razão e devido à reconhecida toxidez de alguns metais, suas concentrações devem ser monitoradas regularmente no petróleo e seus derivados.¹⁴

2.3 Óleos Lubrificantes

Os óleos básicos representam o principal componente da grande maioria dos lubrificantes, perfazendo cerca de 80% da sua composição.¹⁵ Os óleos básicos de origem mineral são ainda os mais empregados em lubrificação, sendo obtidos do petróleo, portanto, suas propriedades se relacionam à natureza do óleo cru que lhes deu origem e ao processo de refinação empregado.^{16,17}

Geralmente consistem de uma mistura de moléculas contendo de 18 a 40 átomos de carbono classificados em parafínicos, aromáticos e naftênicos (cicloparafínicos). Estes óleos básicos além de carbono e hidrogênio, podem conter ainda uma pequena porcentagem de compostos contendo heteroátomos como enxofre, nitrogênio ou oxigênio, substituídos em várias estruturas hidrocarbônicas.¹⁸ As principais funções dos lubrificantes nos motores são: redução do atrito entre superfícies, prevenção de corrosão e ferrugem, resfriamento pela remoção do calor produzido pelo atrito das peças e limpeza do motor, entre outras.^{19,20,21,22}

O processo de lubrificação hidrodinâmica com óleo consiste em facilitar o movimento relativo entre superfícies sob carga de trabalho usando um filme de óleo lubrificante entre as mesmas.¹⁸ Uma boa lubrificação depende de algumas propriedades, tais como, tolerância ao aquecimento, condutividade térmica, relação entre temperatura, pressão e viscosidade, detergência, antidesgaste, anticorrosão,

propriedades de fricção e capacidade antioxidante. Muitas dessas propriedades são controladas pelos aditivos químicos designados para tais finalidades.¹³

O aperfeiçoamento das máquinas que operam sob condições severas teve como consequência à necessidade da melhoria das qualidades naturais dos lubrificantes denominados óleos minerais puros.¹⁷ Assim, aditivos são incorporados aos óleos lubrificantes para melhorar sua cor, viscosidade, ponto de fluidez, capacidade antidesgaste, propriedades anticorrosivas e antioxidativas.²³ Um típico óleo de motor novo é constituído de poliol ésteres (94-97%), antioxidantes (2-4%), antidesgaste/agentes de extrema pressão (1-3%), inibidores de corrosão (<0,5%), inibidores de ferrugem (< 0,5%) e agentes antiespumantes (na ordem de mg L⁻¹).²⁴ Tais aditivos são adicionados aos óleos básicos afim de, produzir características específicas de desempenho para operação em condições severas. Dessa forma, o óleo básico funciona como um solvente para os aditivos, controlando o volume e propriedades da superfície.¹³

2.4 A Presença de metais e/ou elementos-traço em óleo lubrificante

A determinação de certos metais em óleos lubrificantes usados ou em uso¹⁶ é uma prática usual na manutenção das máquinas¹⁶ e vem sendo implementada como uma parte do programa de manutenção preditiva ou proativa. Na manutenção preditiva, as propriedades físico-químicas do óleo são estudadas para determinar o tempo apropriado para substituí-lo^{17,18} e o desgaste do motor é monitorado através dos teores de metais no óleo. Dessa forma, a determinação de metais de desgaste em óleos lubrificantes usados é muito útil para prevenir os componentes de falhas do motor, controlar a qualidade do motor e identificar algumas adulterações específicas.¹⁹⁻²¹

Há também a presença de metais, tais como, Ba, Ca, Zn, Pb, Cr, Mg, Sb, Ni, Cd, Hg, Mo, que são adicionados ao óleo novo como compostos organometálicos, para melhorar o desempenho do óleo sob condições severas.^{16, 18-25} A esses metais se dá o nome de aditivos. Durante o trabalho do motor, os aditivos perdem suas características iniciais e metais como Fe, Cu, Cd, Zn, Ni e Pb migram para óleo, originados do desgaste das ligas metálicas que compõem as peças do motor. Dessa forma, as concentrações desses metais tendem a aumentar com o uso do óleo.^{26, 27, 28, 29} Os componentes de motores e

turbinas sofrem desgaste contínuo sob condições normais de funcionamento, sendo minimizado com a utilização de óleos lubrificantes.¹²

Análise dos metais é amplamente revisada e divulgada na literatura devido a muitas informações que estas análises oferecem sobre o sistema lubrificado. O conhecimento do perfil do desgaste das partes lubrificadas e a prevenção são as principais vantagens desse estudo.^{17,24, 30}

As falhas nos motores e turbinas podem ser tanto de origem física quanto química. As falhas de origem física se dão pelo atrito metálico, peças, alta temperatura e pressão. Já o desgaste químico pode ser oriundo da corrosão. O desgaste químico pode produzir partículas não só metálicas, mas também espécies organometálicas solúveis enquanto que o desgaste físico gera partículas com tamanhos diferentes (chegando a alguns micrômetros).^{21,22}

Se a concentração de um ou mais metais aumentar subitamente, é possível, na maioria dos casos, definir qual sua origem e se realmente indicam prejuízo ao sistema mecânico. Por exemplo, um aumento súbito na concentração de Ni, Sn ou Cr indica corrosão nos rolamentos, válvulas e pistões, já o Na e B indicam vazamentos ou furos no sistema de resfriamento do motor. A determinação de elementos metálicos tais como Fe, Cr e Na e outros podem indicar desgaste de peças ou contaminantes que estão presentes nos óleos.¹⁶

2.5 O controle de qualidade dos óleos lubrificantes

No Brasil, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) é o órgão responsável pelo controle de qualidade dos óleos lubrificantes. Isso ocorre através da Resolução nº 22 de 11.4.2014 – DOU 14.4. 2014³¹ que regulamenta os óleos lubrificantes de marcas nacionais e importadas. O Programa de Monitoramento da Qualidade dos Óleos Lubrificantes (PMLQ) foi criado em 2006, pela ANP, para monitorar sistematicamente a qualidade dos óleos lubrificantes comercializados em todo o Brasil. As amostras são coletadas mensalmente em diferentes pontos de venda espalhados por todo território nacional e os itens avaliados são: registro, rótulo e qualidade. Um desses parâmetros de controle é verificar se a concentração de aditivos nos óleos lubrificantes está de acordo com a informação declarada pelo fabricante na ocasião do registro do produto pela ANP.³²

A verificação desta aditivação é realizada através da quantificação dos componentes (Ca, Mg e Zn) que estão na forma de compostos orgânicos presentes nos aditivos. O montante de aditivo requerido no óleo lubrificante está diretamente relacionado com seu nível de desempenho.³²

Além disso, a PMQL investiga outros parâmetros físico-químicos como a viscosidade cinemática a 100°C (grau SAE) e a viscosidade absoluta pelo simulador de partida a frio, O CCS (grau SAE). Também é realizada uma análise de infravermelho para a comparação com os espectros das amostras de óleo lubrificante enviadas pelo fabricante durante o registro na ANP que ajuda na identificação das possíveis adulterações. Mensalmente a ANP publica um boletim com resultados obtidos pela PMQL.³³

2.6 Gasolina

A gasolina é um combustível derivado do petróleo, extensivamente utilizada na combustão interna de motores. É um líquido volátil e inflamável, constituído por uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, naftênicos, olefínicos e aromáticos, que variam de quatro a doze átomos de carbono. Além destes hidrocarbonetos, a gasolina apresenta ainda pequenas quantidades de enxofre, oxigênio e traços de nitrogênio. A faixa de temperatura de ebulição da gasolina varia de 30 a 220 °C.³⁴

A primeira etapa envolvida no processamento do petróleo bruto para a obtenção da gasolina é a destilação. O óleo pré-aquecido entra na coluna ou torre de fracionamento que possui uma série de pratos. O petróleo aquecido sobe pela coluna e à medida que vai passando pelos pratos sofre condensação, separando-se em diversas frações, como gás natural, gasolina, diesel, querosene, nafta, entre outros. Para aumentar o rendimento dessa extração outros processos como craqueamento catalítico, alquilação, polimerização e isomerização, respectivamente, foram desenvolvidos. No processo de craqueamento catalítico, a carga (gasóleo proveniente da destilação a vácuo, e que seria utilizado como óleo combustível) entra em contato com um catalisador a uma temperatura elevada ocorrendo à ruptura (“cracking”) das cadeias moleculares, dando origem a uma mistura de hidrocarbonetos que são posteriormente fracionados. A alquilação produz hidrocarbonetos de cadeia maior partindo de outros menores, isto é, produz líquidos na faixa da gasolina, partindo de gases da refinaria. A

polimerização, assim como a alquilação, é um processo de obtenção da gasolina partindo de gases da refinaria, mas na polimerização somente reagem os gases olefínicos, ligando suas moléculas para formar líquidos olefínicos. Os gases parafínicos de alimentação passam através do processo sem se alterarem. Uma polimerização típica é de duas moléculas de isobuteno combinando-se para formar uma molécula de octeno de cadeia ramificada. A isomerização, que é a conversão de hidrocarbonetos de cadeia normal para os de cadeia ramificada. O composto sofre uma reestruturação sem modificar seu peso molecular. Assim, o heptano normal que tem um índice de octano zero pode ser isomerizado dando uma mistura de isoheptanos, alguns dos quais possui um índice de octano superior a cem.³⁵

No Brasil, encontram-se no comércio, atualmente, vários tipos de gasolina.³⁶

- Gasolina pura (ou gasolina tipo A) – este tipo de gasolina é restrito à produção das refinarias de petróleo e entregue, diretamente, às companhias distribuidoras, constituindo-se basicamente, de uma mistura de naftas.
- Gasolina tipo B – esta gasolina é obtida pela adição do composto metil-terc-butil-eter (MTBE) à gasolina tipo A.
- Gasolina tipo C – este produto é encontrado no mercado para comercialização nos postos revendedores e é utilizado em automóveis, motos, embarcações aquáticas, etc. Ela é preparada pelas companhias distribuidoras pela adição de álcool etílico anidro combustível (AEAC) à gasolina tipo A. Neste tipo de gasolina, o teor de AEAC é regulamentado pelo governo, através da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, sendo que a proporção de álcool etílico adicionada é de 27%.³⁷
- Gasolina Premium – além de aditivos, esse tipo de combustível contém maior octanagem. A gasolina Premium foi especialmente desenvolvida para usuários de carros com motores de última geração e de alta taxa de compressão, com sistemas inteligentes de injeção e ignição, projetados para ter um índice de octano acima dos padrões regulares. Ela permite aos motores de última geração atingir todo o seu potencial, com maior economia e a preservação das peças do motor.
- Gasolina verde – é preparada para apresentar alta octanagem e alto índice de desempenho, além de outras características especiais. Este combustível é produzido para uso exclusivo em aeronaves que possuem motor de ignição por centelha.

- Gasolina Padrão – é um tipo de gasolina produzida especialmente para uso na indústria automobilística.

Além do álcool etílico, as companhias distribuidoras costumam adicionar à gasolina tipo A, aditivos que conferem à mesma algumas características adicionais (dispersantes, detergentes e anticorrosivas). Neste caso, a gasolina tipo C (gasolina que contém álcool) passa a ser chamada de gasolina aditivada. Em países como França, Alemanha e Estados Unidos (Estado da Califórnia), por exemplo, o uso de gasolina aditivada é obrigatório, devido a preocupações ambientais, uma vez que o combustível aditivado reduz o nível de emissões de poluentes.³⁴ A gasolina aditivada é preparada pelas próprias companhias distribuidoras, que a recebem sem aditivos. Sendo que cada empresa desenvolve sua fórmula de aditivo, composto basicamente por um detergente (cuja função é promover a limpeza do tanque, em todo o sistema de alimentação e até nas válvulas de admissão do motor), um dispersante (o qual conduz os resíduos para a câmara de combustão, evitando entupimentos) e por um aditivo anticorrosivo (que possui um componente inibidor de corrosão).²⁹ Pode se concluir que a gasolina aditivada promove economia de combustível, limpeza do motor, melhor desempenho, maior proteção contra corrosão e redução na emissão de poluentes.²⁹⁻³⁰

2.7 Presença de metais em gasolina

Na gasolina, a propriedade antidetonante de compostos de Pb, como Tetraetil chumbo (TEL) $[Pb(C_2H_5)_4]$ e tetrametil chumbo (TML) $[Pb(CH_3)_4]$ foi descoberta na década de 1920 e, por muitos anos estes compostos foram usados como aditivos para aumentar a octanagem (índice de resistência à detonação) da gasolina. O Pb na forma (TEL) começou a ser misturado à gasolina a partir de 1922. O objetivo era melhorar o comportamento dos motores, conferindo-lhes basicamente aumento de octanagem para suprir as necessidades dos motores do ciclo OTTO.

Já no início desta aplicação, notou-se o poder de contaminação que o Pb poderia trazer junto aos canalizadores de gases que tiveram que ser removidos aumentando assim os níveis de contaminação atmosférica. A partir de 1970, começaram algumas discussões tratando da remoção do chumbo da gasolina. O objetivo era reduzir sua emissão e eliminar as contaminações de ar, solo e água que ocorriam devido à essa adição.³⁸ Por motivos ambientais foi proibida a adição de compostos de Pb a gasolina

desde 1980 nos Estados Unidos e 1990 no Brasil e países pertencentes a União Européia, a fim de reduzir o lançamento de Pb na atmosfera. Assim vários outros agentes anti-detonantes surgiram para substituí-los. Com a introdução de catalisadores a base de metais como Pt e Pd nos motores dos automóveis, a presença de Pb na gasolina tornou-se ainda mais indesejável, pois este envenena este tipo de catalisador.^{39,40}

Outros metais, como o Cu, produzem radicais livres agindo como catalisadores da deterioração oxidativa de olefinas presentes na gasolina levando a formação da goma.³⁷ Por sua vez, As tem sido associado ao envenenamento de catalisadores durante o processo de craqueamento de nafta e gasolina⁴¹ também pela questão ambiental é importante monitorar sua concentração na gasolina a fim de evitar seu lançamento para atmosfera durante a combustão desses materiais potencialmente tóxicos.⁴²

2.8 Controle de qualidade da gasolina

Além da proibição, o surgimento de aditivos de menor custo e menos poluente como os compostos de Mn, faz com que compostos a base de Pb praticamente não sejam mais utilizados como aditivos para a gasolina automotiva. Apesar disso ainda se faz controle do teor de Pb na gasolina e a concentração máxima permitida segundo a ANP é de 5 mg L⁻¹.⁴³ Esse valor é concordante com o aprovado em 1998 pelo parlamento europeu, disposto no European Directive 98 / 70.⁴⁴ Já nos Estados Unidos, o valor máximo de Pb é de 18 µg g⁻¹, para gasolina isenta de Pb, não podendo receber nenhuma adição intencional deste elemento, sendo que este limite considera contaminações incidentais durante o processo de transporte e estocagem.⁴⁵

Até agosto de 1997, a Petrobrás detinha o monopólio no setor de petróleo no Brasil. Com a quebra do monopólio, o mercado brasileiro abriu suas portas para o capital estrangeiro e um grande número de empresas se instalou no país aumentando a concorrência. Porém, a abertura do mercado não trouxe benefícios como esperado. O consumidor passou a pagar mais caro por um produto de pior qualidade o que gerou denúncias de fraudes fiscais, sonegações de impostos e a comercialização de combustíveis adulterados.⁴⁶

Com a finalidade de coibir os problemas de fraudes e adulterações, a ANP instituiu em 1999, o Programa de Monitoramento da Qualidade dos Combustíveis (PMQC), visando à garantia da qualidade e do suprimento de combustíveis ao mercado

nacional. Os principais objetivos do PMQC são o levantamento dos indicadores gerais da qualidade dos combustíveis comercializados no país e a identificação de focos de não conformidade, visando orientar e aperfeiçoar a atuação da área de fiscalização da Agência. O programa serve como gerador de subsídios para ações dos Ministérios Públicos, Procons e Secretarias de Fazenda que firmam convênios com a ANP.

Na tabela III estão descritos os parâmetros de qualidade da gasolina monitorados pelos laboratórios integrantes do PMQC descritos na portaria RESOLUÇÃO ANP Nº 40, DE 25.10.2013 - DOU 28.10.2013.

Tabela III. Parâmetros de qualidade monitorados na gasolina pelos laboratórios integrantes do PMQC. RESOLUÇÃO ANP Nº 40, DE 25.10.2013 - DOU 28.10.2013.

Característica	Método		Importância
	ABNT*	ASTM**	
Aspecto, visual	-	-	Indicação visual da qualidade e de possíveis contaminações
Cor, visual	-	-	Indicação da tonalidade da cor característica da gasolina.
Massa específica a 20°C	NBR 7148 NBR 14065	D1298 D4052	Relação entre a massa de combustível e o seu volume. Quanto maior a massa específica, maior o potencial energético, uma vez que maior será a massa de combustível para um mesmo volume considerado. A grande variação de massa específica impossibilita, quando injetada no motor, uma mistura de ar e combustível balanceada
Teor de etanol anidro combustível	NBR 13992	-	Parâmetro que visa verificar o atendimento ao dispositivo legal que delimita teores mínimo e máximo. Ensaio que pode indicar possíveis adulterações. Gasolina com valores inferiores ou superiores de etanol anidro combustível aos especificados podem comprometer o bom funcionamento dos veículos
Destilação	NBR 9619	D86	Parâmetro que avalia a volatilidade da gasolina. Os diversos pontos de destilação especificados visam atender às diferentes condições de operação dos motores.
Infravermelho MON, RON, IAD, teor de benzeno (ASTM D6277) e composição (olefinas, saturados e aromáticos)	Espectrometria por infravermelho		Indica a concentração de compostos aromáticos, hidrocarbonetos com dupla ligação carbono-carbono (olefinas) e saturados (parafinas e naftênicos). Importante para o controle de emissões de compostos tóxicos, poluentes e que causam danos ao sistema de combustível e câmara de combustão.
Marcador de solvente	Conforme metodologia de identificação do fornecedor do marcador		Identificação de combustível adulterado por adição ilícita de solvente.

*Associação Brasileira de Normas Técnicas.⁴⁷ **American Society for Testing and Materials.⁴⁸

2.9 Etanol combustível

Atualmente, o interesse no desenvolvimento de fontes de energia alternativas aos combustíveis fósseis aumentou significativamente. Os biocombustíveis mais utilizados são o biodiesel e o etanol (também chamado de bioetanol ou bioálcool).

No Brasil existem várias maneiras de produzir o etanol: processos baseados em fermentação, considerado como principal fonte de obtenção, além de processos que envolvem a hidratação do etileno e redução do acetaldeído.⁴⁹

Dentre todas as matérias-primas do etanol, a cana de açúcar é considerada a mais simples e produtiva, o que dá ao Brasil uma grande vantagem, visto que o país é um grande produtor dessa matéria prima. A produtividade média de geração de etanol por hectare de cana, por exemplo, é de 7500 litros, enquanto a mesma área de milho, principal matéria prima do álcool produzido por fermentação nos Estados Unidos, produz 3 mil litros do combustível.⁵⁰

Processo de Fermentação

Essa técnica consiste em, basicamente, adicionar ao caldo da cana-de-açúcar micro-organismos que quebram moléculas de açúcar ($C_6H_{12}O_6$), transformando-as em duas moléculas de etanol ($2 C_2H_5OH$) e mais duas moléculas de gás carbônico ($2 CO_2$). Nas usinas produtoras de etanol, a cana-de-açúcar passa por diversos processos, até se obter delas etanol anidro e hidratado.

O processo produtivo do etanol inicia-se logo com a chegada da matéria prima à indústria. A cana é então lavada para a eliminação de terra e impurezas e conduzida para a realização do preparo básico, que visa aumentar sua densidade e capacidade de moagem, de modo que as células se rompam ao máximo para a liberação do caldo.⁵¹

A extração do caldo pode ser realizada por difusão a fim de que a sacarose adsorvida ao material fibroso seja diluída e removida por lixiviação ou lavagem. O bagaço proveniente deste processo ainda contém uma quantidade de caldo que é constituído por água e sólidos voláteis. Assim, muitas vezes é empregado o processo, que consiste em adicionar água ou mesmo o caldo diluído ao bagaço, com a finalidade de diluir a sacarose presente neste bagaço.⁵² O bagaço remanescente é levado para a planta de energia da indústria para ser utilizado para a co-geração combustível através de sua queima.⁵³

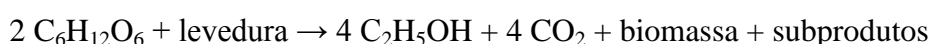
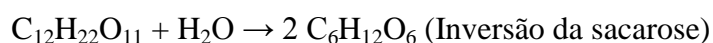
O caldo proveniente deve ser submetido a um peneiramento a fim de eliminar impurezas grosseiras. Esta etapa é importante, considerando que não deve haver sobrecarga nas etapas de decantação e filtração.⁵⁴ Além disso, o caldo deve ser encaminhado para tratamento com agentes químicos que visam a coagulação da matéria coloidal, correção do pH e a precipitação de algumas impurezas.⁵⁵

A produção de etanol utilizando cana-de-açúcar como matéria prima se dá através da fermentação do caldo da cana de forma direta ou de misturas de caldo e melaço, este proveniente da produção do açúcar. Tais misturas são frequentemente utilizadas no Brasil, visto que a maioria das usinas no país produzem açúcar e etanol na mesma unidade.⁵²

O mosto (é toda mistura açucarada destinada à fermentação alcoólica), antes de chegar à fermentação, deve ser aquecido à temperatura de até 105°C para a eliminação de alguns microrganismos contaminantes. O restante das impurezas é removido através de decantação para a obtenção de um caldo mais limpo. Em seguida, o mosto deve passar por resfriamento para que sua temperatura esteja a aproximadamente 30°C para ser enviado às dornas de fermentação.⁵⁶

Nas dornas de fermentação são adicionados microrganismos (geralmente fungos unicelulares da espécie *Saccharomyces cerevisiae*), chamados de “levedo”, “pé-de-cuba” ou “fermento”. A fermentação dura cerca de 8 a 12 horas, período em que o caldo é transformado em vinho, que possui de 7% a 10% de álcool.

Esta transformação ocorre segundo a reação simplificada de Gay Lussac observada a seguir:⁵⁷



O biocombustível resultante da destilação encontra-se na forma hidratada, uma mistura binária álcool-água.

Segundo BNDES e CGEE (2008),⁵² este etanol alcança um teor de 96° GL (porcentagem em volume), que corresponde a 6% de água em peso devido à formação de uma mistura azeotrópica. O etanol (bioetanol) hidratado pode ser utilizado como produto final, comercializado nos postos de combustíveis para o abastecimento de carros a álcool ou carros Flex-fuel, ou ainda pode seguir para o processo de desidratação para a produção de etanol na forma anidra.⁵⁸ O etanol anidro possui pelo menos 99,6°GL, e é amplamente utilizado na indústria química como matéria prima

para a fabricação dos ésteres e dos éteres, de solventes, tintas e vernizes, de cosméticos, de pulverizadores. Além disso, também é utilizado como aditivo em combustíveis, segundo a Portaria nº 7, de 11.1.2010-DOU 12.1.2010,⁵⁹ que afirma que toda gasolina vendida no Brasil deve conter 27% de etanol combustível anidro.

O mundo se depara, atualmente, com a perspectiva de um significativo aumento na demanda por etanol. Para evitar que haja o limite da oferta ou a competição pelo uso da terra para a geração de energia e produção de alimentos, especialmente em locais que não dispõem de clima favorável ou extensão territorial para cultivo, torna-se necessário investir no desenvolvimento de tecnologias de segunda geração de produção de etanol. Essa nova geração representa uma alternativa para o uso energético da biomassa, apresentando vantagens ambientais e econômicas, por ser o etanol produzido a partir de lignocelulose, presente em resíduos de origem vegetal.⁶⁰

Os principais programas de pesquisa e desenvolvimento de bioetanol são conduzidos nos Estados Unidos e na Europa, e poderá ser expandido e produzido em quase todas as regiões do mundo, aproveitando a alta disponibilidade de resíduos orgânicos de diversas fontes.⁶¹

O etanol de segunda geração pode ser considerado como a energia do futuro. Produzido a partir de coprodutos ou resíduos agrícolas, o etanol celulósico poderá incrementar a produção brasileira anual do biocombustível, sem a necessidade de aumentar a área cultivada de cana-de-açúcar, por exemplo, ou competir diretamente com a produção de alimentos. Essa tecnologia é a chave para tornar o etanol ainda mais competitivo e atender à crescente demanda por biocombustíveis.⁵⁹

No Brasil, o etanol tem sido empregado ainda na produção de biodiesel que é um combustível biodegradável, e menos poluente e menos tóxico que é obtido através da transesterificação de óleos vegetais.^{62,63}

O etanol é um combustível líquido, que possui alto desempenho e baixa toxicidade, tanto em relação ao evaporado durante o processo de abastecimento, como aos gases provenientes de sua queima, especialmente quando comparado aos gases resultantes da queima de combustíveis fósseis.⁶⁴ De forma geral, a combustão do etanol produz menos CO do que a gasolina, e menor ou equivalente emissão de NOx, mas geração de acetaldeído e, conseqüentemente de compostos orgânicos voláteis (VOCs) é maior.^{49,50}

Além disso, pesquisas têm sido feitas no sentido de otimizar a produção de etanol a fim de reduzir a produção de resíduos, pela utilização do bagaço de cana-de-açúcar como combustível em usinas termoelétricas,⁶⁵ ou no próprio processo de produção do álcool combustível, em substituição ao óleo diesel comumente utilizado. Isso representa não só a redução de custos, mas principalmente redução na emissão de CO₂ e com isso diminuição na taxa de crescimento de aquecimento global.⁶⁶

O etanol usado como combustível no Brasil é classificado como anidro ou hidratado, dependendo do seu uso. O etanol anidro é aquele misturado a gasolina no teor de 27% (v/v) e o hidratado é utilizado diretamente como combustível.⁶⁷

2.10 A presença de metais em etanol

Hoje em dia, o interesse no desenvolvimento de fontes de energia alternativa aos combustíveis fósseis aumentou significativamente. Neste cenário há o surgimento do etanol, e sua crescente demanda envolve o desenvolvimento de novos métodos para garantir a qualidade do produto final. Dentre os contaminantes inorgânicos presentes no etanol combustível, destacam-se os íons metálicos, os quais apesar de estarem presentes no álcool combustível em concentrações muito baixas, podem causar danos aos motores. As fontes destes contaminantes podem ser oriundas de sua matéria prima devido às características do solo, à poluição atmosférica e aos produtos utilizados durante o plantio. Eles também podem ser incorporados durante o processo de destilação, armazenagem e transporte em contêineres metálicos. Ainda, algumas espécies metálicas tais como CuO são utilizadas para promover melhora no processo de combustão.^{68,69,70}

A presença de Cu no etanol é proveniente principalmente do uso de equipamentos de destilação feitos de ligas metálicas de cobre, embora estejam em desuso sendo substituídos por equipamentos feitos de aço inox ou vidro.⁶³ Esse metal é especialmente prejudicial no etanol anidro, que é aquele misturado a gasolina, pois promove reações oxidativas via radicais livres, deteriorando a gasolina pela formação de goma e assim, diminuindo sua eficiência como combustível. Em relação ao Fe, atribui-se a seus compostos um aumento no desgaste e também formação de depósitos nos componentes de motores. A presença de Na está associada à causa de corrosão dos motores, pois aumenta a condutividade elétrica do etanol. Além disso, a combustão do

etanol pode liberar para o ambiente, vários elementos potencialmente tóxicos, o que representa uma fonte significativa de poluição.^{71, 73, 50, 72}

2.11 Controle de qualidade do etanol

Os biocombustíveis para serem comercializados em suas mais diversas formas passam por uma série de testes que verificam sua qualidade, permitindo que eles sejam utilizados de forma segura.

Em relação ao etanol combustível, as normas de especificação são, atualmente, estipuladas pela ANP, através da Resolução ANP n° 19 de 14.4.2015-DOU 16.4.2015.⁶⁶ Nesse regulamento, estão expressas as características que o etanol deve apresentar em relação a seu aspecto, cor, massa específica, teor alcoólico, potencial hidrogeniônico, condutividade elétrica e outros requisitos. Algumas especificações são próprias para o etanol hidratado (EHC) vendido como etanol, outras para o etanol anidro (EAC) misturado à gasolina, além das especificações comuns para ambos.⁵³

O AEC, vendido nos postos como etanol combustível, deve apresentar, de acordo com a especificação da ANP, o limite mínimo de 92,5% de volume de álcool e o máximo de 7,5% de água. Para poder ser comercializado, a ANP estabelece também outros critérios de qualidade ao produto,⁴³ citados abaixo.

O aspecto, o etanol deve ser límpido e isento de impurezas. Isso significa que o líquido deve ser uniforme, da mesma cor, e sem nenhum resíduo sólido em sua mistura. O método para definir a qualidade é apenas visual, sem precisar submeter o álcool a outros testes. Esse mesmo método é utilizado para a certificação da qualidade de sua cor. Sendo o etanol hidratado uma mistura feita basicamente de álcool e água, ele não possui coloração, devendo ser transparente.

Em relação à massa específica (densidade) do etanol hidratado, o valor máximo deve ser de $791,5 \text{ kg m}^{-3}$, levando-se em conta a temperatura de 20°C . Caso o etanol atinja uma marca de $799,7$ a $802,8 \text{ kg m}^{-3}$, ele poderá ser vendido como etanol hidratado premium, desde que atenda aos outros pré-requisitos e possua uma excelência também em relação ao teor alcoólico.

Já o teor alcoólico do etanol hidratado estipulado pelo ANP precisa estar entre $92,5$ e $94,6$ ° INPM, (unidade de medida equivalente à porcentagem de álcool na mistura). Em relação à massa alcoólica, esta deve estar entre $92,5$ e $95,4\%$ da massa

total do etanol hidratado. O etanol será considerado Premium caso, além da baixa densidade, tenha entre 95,5 e 97,7% da massa e 97,1 a 98,6% de volume quando ele for importado, distribuído ou revendido.

Com relação ao pH, ele precisa estar entre 6 ou 8, ou seja, não pode ser nem muito básico nem muito ácido, permanecendo neutro.

O etanol anidro também possui controle de qualidade, previstos no Regulamento Técnico ANP nº19/2015.⁶⁶ Como combustível, ele é comercializado misturado à gasolina, com intuito de melhorar o rendimento e diminuir os índices de poluição, em uma mistura que no Brasil pode chegar até 27%. O etanol anidro, também conhecido por álcool absoluto, é aquele que possui quase 100% de etanol puro (teor de água de no máximo 0,7%).

Da mesma forma que o etanol hidratado, o anidro precisa ser límpido e livre de impurezas, porém ele se diferencia em relação à sua cor. Com o intuito de diferenciá-los, é adicionado um pigmento de coloração laranja ao álcool anidro. A ANP também regula o tipo de pigmento a ser adicionado, que precisa, entre outras coisas, ser solúvel em etanol e insolúvel em água.

A densidade do álcool anidro deve ser de no máximo $791,5 \text{ kg m}^{-3}$, não havendo especificação de um limite mínimo. A medida desse quesito também é em relação à temperatura de 20 °C.

Sobre a proporção de álcool, é necessário ter um teor alcoólico de no mínimo de 99,3%, se tornando praticamente álcool puro. O teor de etanol puro também é bem rigoroso, com um mínimo de 98%, enquanto a água pode ter no máximo 0,4%. Caso o álcool anidro possua entre 0% e 3% de hidrocarbonetos, que é o limite permitido, o teor de etanol puro não será avaliado.

Os limites dos minerais cloreto, sulfato, Fe e Na são especificados somente quando o agente econômico (empresa) importa o etanol, o que não o isenta de continuar seguindo a recomendação nos outros ciclos econômicos do combustível. Em relação ao cloreto, a medida só é válida em casos de importação por transporte marinho. Os limites permitidos, em mg kg^{-1} , são de 1,0; 4,0; 5,0 e 2,0 para cloreto, sulfato, Fe e Na, respectivamente. A última substância descrita no regulamento é o Cu, tendo que ser analisado apenas em álcool anidro produzido, armazenado ou transportado em recipientes de ligas metálicas que contenham cobre. Nesses casos, a taxa do metal não pode ultrapassar $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$.⁶⁷

2.12 Determinação de elementos-traço em petróleo e derivados e biocombustíveis

Resultados confiáveis na determinação de metais em petróleo e derivados e biocombustíveis é um desafio à Química Analítica, devido à baixa concentração dos mesmos e a complexidade das amostras. A busca de métodos que permitam a determinação rápida e confiável dos elementos com o mínimo preparo de amostra e potencialmente aplicável a uma longa variedade de matrizes é de extrema importância. Além da simplicidade, o método idealmente deve ser suficientemente sensível, rápido, exato e ter baixos custos operacionais.

Técnicas espectroanalíticas são as mais citadas para a quantificação de metais e metalóides tanto em petróleo e seus derivados quanto em biocombustíveis. Técnicas como ICP-MS, ICP OES, F AAS e GF AAS são as mais empregadas para análise de metais em petróleo e derivados.^{21,73,74}

A concentração de metais em álcool combustível normalmente é baixa e, portanto, é altamente necessária a utilização de técnicas analíticas sensíveis.⁷³ De acordo com a recente revisão realizada por Sanches *et al.*,⁷⁴ para a determinação de 35 elementos em etanol combustível, as técnicas de F AAS, GF AAS e ICP-MS foram as mais utilizadas. Já a técnica de ICP OES não foi tão utilizada para essa aplicação. É importante ressaltar que as técnicas baseadas em ICP são muito sensíveis a solventes orgânicos. No entanto, a maior utilização do ICP-MS em relação ao ICP OES se deve a maior sensibilidade do primeiro, permitindo a diluição da amostra. A análise direta no ICP OES requer o uso de acessórios como nebulizador com membrana microporosa, o que contribui para aumentar os custos de análise. Nessa revisão são citadas várias interferências espectrais ocasionadas pela análise de biocombustíveis nas técnicas baseadas em ICP. Além disso, essas técnicas são consideradas relativamente caras, quanto a custos de implementação e operacionais. Essa revisão mostra também que técnica de GF AAS tem sido usada como uma boa alternativa devido a sua sensibilidade e alta tolerância a matrizes complexas. Por outro lado, todas as aplicações referentes à F AAS envolvem técnicas de pré-concentração utilizando adsorventes adequados ou evaporação aumentando a sensibilidade da técnica, tornando-a competitiva as anteriormente citadas (ICP-MS, ICP OES e GF AAS). Nessa revisão são relatados também trabalhos aplicando as técnicas cromatográficas e eletroquímicas.

Na determinação de metais em óleos lubrificantes as técnicas de plasma (ICP OES e ICP-MS) são largamente empregadas devido a sua capacidade multielementar e baixos limites de detecção. No entanto como anteriormente mencionado ambas as técnicas apresentam problemas em relação a introdução de solventes orgânicos. Deve-se salientar que em técnicas que utilizam a introdução de amostra por nebulização tais como ICP-MS; ICP OES e F AAS estão sujeitas a interferência de transporte.^{73,74}

Outras técnicas que também tem sido utilizadas para estas análises são: Voltametria de redissolução anódica e cromopotenciometria.^{21,73}

Dentre as técnicas mais citadas, a técnica de GF AAS apresenta-se como a melhor alternativa para a determinação de metais em petróleo e derivados, devido a sua sensibilidade, aliada a seus limites de detecção (LD) da ordem de $\mu\text{g L}^{-1}$ a ng L^{-1} e ainda por ser uma técnica extremamente tolerante a matrizes complexas.⁷³

Para determinação de metais em combustíveis e biocombustíveis, a recente introdução da técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR- CS AAS) vem atualmente obtendo destaque, pois esta técnica possibilita a análise de todos os elementos que podem ser determinados pelas técnicas espectroanalíticas, para uma mesma amostra sem a necessidade da troca da fonte de radiação, além da análise multielementar no modo chama, a um custo operacional mais baixo do que as técnicas de ICP.⁷⁵

2.13 Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado (ICP OES)

A técnica de ICP OES é baseada na medida da intensidade de radiação nas regiões ultravioleta e visível do espectro eletromagnético emitida por íons ou átomos termicamente excitados em plasma de argônio. O plasma de argônio é formado por gerador de radiofrequência que opera em altas frequências (faixa de 27 a 41 MHz). O plasma atinge temperaturas na ordem de 6000 a 10000 K.³⁰

A fonte de plasma é composta por três tubos concêntricos de quartzo. O tubo mais externo é um isolante térmico e tem a função de centralizar o plasma. O tubo intermediário é por onde passa o gás auxiliar e é responsável pela estabilização do plasma. O tubo interno é o canal de introdução da amostra geralmente na forma de aerossol ou vapor atômico.^{41,42}

Para óleos lubrificantes novos e usados são encontrados vários trabalhos utilizando esta técnica para a realização da determinação dos metais ou/e elementos-traço, pois devido à complexidade da amostra e às concentrações relativamente altas dos metais, é necessário e possível que se realize uma etapa de preparo da amostra, como digestão ácida, evitando a análise direta. Para amostras de combustíveis são encontrados poucos trabalhos na literatura, principalmente porque os elementos-traço a serem determinados não estão em concentração suficientemente elevada, requerendo a análise direta. Além disso, a introdução de solventes orgânicos como combustíveis ocasiona a desestabilização do plasma sendo necessário o uso de acessórios especiais. Uma solução adequada para esta análise seria um preparo de amostra conveniente.^{21,73}

2.14 Espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS)

A técnica de ICP-MS é considerada uma técnica relativamente nova (os equipamentos começaram a ser comercializados na década de 1980) e tem como principal vantagem a possibilidade da análise multielementar aliada à alta sensibilidade, o que faz dela uma técnica que permite análises em menor tempo.⁷³⁻⁷⁴

Essa técnica é capaz de avaliar grande parte dos elementos da tabela periódica em uma única varredura no modo qualitativo. A precisão e exatidão são comparadas as técnicas monoelementares quando o modo de operação do ICP-MS é quantitativo. Foi desenvolvido para combinar a faixa linear de trabalho do ICP OES com os baixos limites de detecção da GF AAS.^{21,74}

Os elementos em solução são ionizados através de um plasma de argônio e atingem um grau de ionização superior a 90% com exceção de alguns metalóides e alguns halogênios.

Naturalmente, existe uma série de parâmetros que devem ser ajustados em função dos elementos a serem determinados e do tipo de amostra. Entre eles estão a vazão do gás nebulizado (argônio), a potência da fonte de radiofrequência que mantém o campo eletromagnético à tocha e a posição do plasma onde é feita a amostragem. Essas variáveis definem uma distribuição espacial de temperatura, e conseqüentemente, zonas onde ocorre maior formação dos íons monovalentes em relação a outras espécies, que são interferentes, tais como íons monovalentes em relação a outras espécies, que são interferentes, tais como íons bivalentes (A^{2+}) e íons óxidos (AO^+).⁷²

Atualmente, vários trabalhos têm sido desenvolvidos empregando a diluição isotópica como técnica de calibração em ICP-MS, porém poucos aplicados à análise de combustíveis. A aplicação da calibração por diluição isotópica tem sido possível inclusive para análise direta de sólidos ou suspensão de amostras com matriz complexa, quando introduzidas no plasma através do uso de um vaporizador eletrotérmico.^{64,74}

As amostras orgânicas possuem uma série de particularidades que exigem procedimentos específicos na sua preparação e ajuste dos parâmetros do aparelho. Os solventes orgânicos desestabilizam o plasma por consumir alta energia na dissociação das moléculas, podendo até extinguir o mesmo em alguns casos. Além disso, o carbono não queimado pode causar depósitos sólidos sobre componentes do aparelho, como os cones, podendo alterar o diâmetro ou até obstruir os orifícios dos mesmos, e o conjunto da lente iônica, alterando a calibração do potencial aplicado. Com isso, a presença de compostos orgânicos, seja no solvente ou na matriz da amostra, pode resultar em uma diminuição progressiva na sensibilidade da análise.^{73,74}

2.15 Espectrometria de Absorção atômica com chama (F AAS)

A espectrometria de absorção atômica com chama (F AAS) é a técnica mais antiga de AAS. Para esta técnica são válidos os mesmos princípios básicos de AAS, uma fonte de radiação específica para cada analito, com atomização ocorrendo na chama. A quantificação dos analitos se dá pela diferença na intensidade da radiação oriunda da fonte de emissão e a radiação que chega ao detector, após passar pelo atomizador onde os átomos em seu estado fundamental, absorvem energias específicas. As chamas mais comumente empregadas são compostas de ar-acetileno ou óxido nitroso acetileno, dependendo das características do elemento. A injeção da amostra no atomizador é via a formação do aerossol na câmara de nebulização, porém apenas 5% da solução são analisadas.

Dependendo da complexibilidade da amostra, ela necessitará de pré-tratamento e/ou dissolução.^{21, 23}

Nesta técnica, assim como todas as técnicas onde a amostra é introduzida por nebulização, como ICP OES e ICP-MS, podem ocorrer efeitos de matriz, consequentemente ocasionado erros nos resultados analíticos. As interferências de transporte podem ocorrer devido às variações na viscosidade ou tensão superficial da

solução o que influencia no transporte para a chama e, portanto, na quantidade de analito da chama. Alterações na temperatura da chama, na taxa de aspiração da solução, na composição da amostra, podem levar a resultados analíticos errôneos.⁷³

Para derivados de petróleo, como por exemplo, a gasolina por apresentar cadeia carbônica contendo de 4-9 carbonos na sua estrutura, não há uma grande utilização da técnica de análise direta por F AAS devido a baixa eficiência na nebulização e a aspiração irregular de amostras com alta viscosidade, podendo ocasionar baixa sensibilidade e pobre reprodutibilidade na análise.^{76,77,78}

Mesmo apresentando baixa sensibilidade em relação a outras técnicas a F AAS se mantém como importante técnica para a determinação de metais em óleos lubrificantes.^{78,79,80,81,82,83} Isso se deve, ao seu baixo custo e robustez em relação à tolerância das chamas utilizadas à maioria dos solventes orgânicos.

Além disso, a F AAS é considerada uma técnica simples e de alta velocidade analítica. Permite a determinação da maioria dos elementos traço em óleos lubrificantes na faixa de mg kg^{-1} e limites na faixa de $\mu\text{g kg}^{-1}$.^{21,80}

2.16 Espectrometria de Absorção atômica com forno de grafite (GF AAS)

O acoplamento de um forno de grafite (GF AAS) ao espectrômetro de absorção atômica deu origem à chamada técnica de espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica (ET AAS) ou espectrometria de absorção atômica com forno de grafite (GF AAS) quando um tubo de grafite é usado como atomizador. Nesta técnica a amostra é introduzida em um tubo de grafite através de um orifício no tubo por meio de uma micropipeta ou de um amostrador automático. A amostra pode ser dispensada diretamente no fundo de um tubo ou sobre uma plataforma de L'Vov colocada no seu interior. Essa plataforma pode ser feita de grafite pirolítico, pouco poroso ou de grafite eletrolítico recoberto com grafite pirolítico e tem a finalidade de retardar o aquecimento da amostra. Isto é importante, pois sem a plataforma existe um gradiente de temperatura entre a superfície do tubo e a fase gasosa no interior do mesmo. Quando a superfície do tubo atinge a temperatura de atomização o analito é atomizado e atinge uma atmosfera, mais fria onde sofrerá condensação e recombinação. Com o uso da plataforma, que tem contato mínimo com a superfície do tubo, o aquecimento da mesma se dá por contato com a atmosfera no interior do tubo e o

analito é atomizado em uma atmosfera isotérmica, evitando a perda de sensibilidade por condensação.⁸⁴

Uma vez dentro do tubo de grafite, a amostra é submetida a um programa de temperatura. Geralmente o programa inclui três passos básicos: secagem da amostra, decomposição térmica da matriz (pirólise) e produção de átomos livres no estado vapor (atomização) e dois passos complementares: limpeza do forno e resfriamento.⁸⁵

Na etapa de secagem o solvente é evaporado lentamente da amostra de maneira controlada para evitar respingos e perda do analito. A etapa de pirólise tem como objetivo remover a matriz tanto quanto possível antes da atomização diminuindo a possibilidade de interferências e reduzindo a magnitude do sinal de fundo. O tempo e a temperatura de pirólise devem ser controlados de tal forma que se elimine ao máximo de componentes da matriz sem perdas do analito, ou seja, são determinadas pelas estabilidades térmicas relativas do analito e da matriz. O tempo de pirólise deve ser suficientemente longo para se permitir que o sinal de fundo retorne a linha de base antes da atomização. Na etapa de atomização são formados átomos livres no estado vapor.^{85,86}

A temperatura de atomização deve ser alta o suficiente para garantir a completa e rápida volatilização do analito. Uma velocidade de aquecimento rápida e uma baixa temperatura de atomização são desejáveis a fim de prolongar o tempo de vida útil do tubo. A limpeza é feita elevando a temperatura do atomizador até um valor máximo por um curto período de tempo, para eliminar qualquer resíduo que tenha permanecido no tubo. O resfriamento é feito para garantir que a temperatura ambiente antes da introdução de uma nova amostra. Em cada etapa é utilizada uma rampa de aquecimento e um tempo de permanência. A rampa é a elevação gradual e controlada de temperatura entre duas etapas em um programa de aquecimento do forno e a permanência é o tempo em que o forno mantém determinada temperatura.⁸⁵

Uma atmosfera inerte durante todo o programa de temperatura é obtida por dois fluxos independentes de um gás inerte, geralmente argônio. O fluxo externo passa ao redor do tubo de grafite protegendo da degradação em altas temperaturas por contato com o oxigênio da atmosfera, enquanto que o fluxo interno elimina o ar e carrega vapores da matriz da amostra durante todo o programa, exceto na etapa de atomização, o fluxo de gás é interrompido e o tubo de grafite é novamente aquecido rapidamente até uma temperatura suficientemente elevada para que o analito seja atomizado. Os átomos

vaporizados absorvem a radiação que passa por dentro do tubo e a intensidade da radiação é medida.

Esse acoplamento proporciona sensibilidade muito maior do que quando se emprega a chama, pois a maior parte dos analitos, que é introduzida no tubo de grafite é atomizada dentro do caminho óptico, enquanto que na chama na chama que é um sistema dinâmico a maior parte da amostra aspirada (~ 95%) é descartada pelo dreno do nebulizador. Além disso, o tempo de permanência dos átomos no caminho óptico é muito menor. Pelo mesmo motivo, outra vantagem da GF AAS, quando comparada a F AAS, é a pequena quantidade de amostra que é requerida, da ordem de poucos microlitros, enquanto que em F AAS trabalha-se com volume de solução de amostra de alguns mililitros. Além disso, a técnica permite a introdução da amostra com alto teor de matéria orgânica e sólidos dissolvidos, até suspensões e amostras sólidas, uma vez que a matriz da amostra pode ser separada e eliminada, pelo menos parcialmente, do tubo de grafite antes da atomização do analito. Obviamente para se obter o máximo de desempenho da técnica, todos os parâmetros instrumentais devem ser otimizados, trabalhando-se preferencialmente, com as condições definidas como conceito STPF que consiste no uso de tubos de grafite com aquecimento transversal, recobertos piroliticamente com platina, uso de modificador químico, aquecimento e eletrônica rápidos, aquisição do sinal analítico em absorvância integrada e correção de fundo eficiente.⁸⁴

A GF AAS é considerada uma das técnicas mais úteis para a determinação de metais em combustíveis e óleos lubrificantes devido a sua alta sensibilidade e capacidade para “lidar” com amostras orgânicas. A técnica de GF AAS torna possível a análise direta da amostra, uma vez que a matriz da amostra é eliminada, com a utilização de um programa de aquecimento adequado e com uso de modificador químico se necessário.⁷² Estas características podem resultar de uma série de vantagens, tais como uma diminuição significativa do tempo de preparação da amostra, redução do risco de contaminação e/ou perda do analito. Além disso, requer pequenas quantidades de amostra.

No entanto, deve-se ter atenção a fatores como baixa tensão superficial de líquidos orgânicos, particularmente quando amostras de combustíveis são introduzidas sem aplicação de nenhum método de preparo, após simples diluição com solvente orgânico, pois as amostras com essas características quando submetidas a um programa

de aquecimento que não foi perfeitamente otimizado, pode acarretar em perdas de analito na hora da medida, devido a projeção da amostra nas paredes do tubo, levando a resultados inverídicos.^{21,73}

2.17 Espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS FAAS)

A técnica de AAS é uma técnica bastante utilizada em análises de rotina e já existe há mais de meio século. Na década de 1990, no sentido de aprimorá-la e contornar algumas desvantagens como, por exemplo, a necessidade de se utilizar uma lâmpada de cátodo oco para cada elemento a ser determinado e a ocorrência de algumas interferências difíceis de serem eliminadas, desenvolveu-se a técnica de espectrometria de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua (HR-CS AAS).⁸⁶

A técnica de HR-CS AAS constitui uma redefinição da técnica AAS tradicionalmente conhecida, sendo uma ferramenta extremamente ampla e valiosa de análise de diversos tipos de amostra, principalmente aquelas de matriz complexa.⁸⁷

As principais mudanças instrumentais em relação ao equipamento de AAS convencional são: as lâmpadas de cátodo oco foram substituídas por uma única lâmpada de arco curto de xenônio; foram desenvolvidos monocromadores de alta resolução denominados DEMON (Double Echelle Monochromator) e; é utilizado um detector constituído por um arranjo linear de dispositivo de carga acoplada (CCD).⁸⁸ A lâmpada de xenônio de alta pressão, à qual é aplicada uma corrente contínua que produz um arco de emissão de alta temperatura (aproximadamente 10.000K) e pequena dimensão (150 µm), chamado “Hot Spot”, emite radiação de alta intensidade na região do UV-Visível. A radiação transmitida é novamente focalizada e entra em um monocromador Double Echelle através de uma fenda. Esse equipamento permite a cobertura de uma faixa espectral desde 900 nm até 190 nm, com largura de linha espectral de 1,8 a 8,6 picômetros (por pixel).⁸⁸

O DEMON é constituído basicamente por um prisma e uma rede de difração echelle e um arranjo de Littrow. O prisma desempenha um papel de pré-dispersor, selecionando a parte do espectro de interesse e o monocromador echelle fornece a alta resolução do intervalo espectral selecionado. O detector CCD utilizado é similar aos

dispositivos utilizados em câmeras fotográficas digitais, com 512 pixels, os quais atuam como 512 detectores independentes.^{88,89}

Com essa nova configuração é possível obter-se uma técnica robusta com diversas vantagens, entre elas a observação do espectro tridimensional, o qual relaciona a absorvância com o comprimento de onda, a melhoria na razão sinal/ruído devido à alta intensidade da fonte que é de até três ordens de grandeza maior que a lâmpada tradicionalmente utilizado em AAS e também a possibilidade de se usar as linhas secundárias, que normalmente são pouco intensas quando se utiliza lâmpadas monoelementares (HCL e EDL). Da mesma forma, os elementos radioativos, por exemplo, podem ser determinados por HR-CS AAS. Além disso, as informações a respeito de interferências espectrais podem ser obtidas, pois o detector permite a visualização do espectro nas vizinhanças da linha analítica de interesse e dessa forma também possibilita a correção do fundo, simultaneamente a determinação. A técnica possibilita o armazenamento no software de informações de espectros de referência, como por exemplo, espectros de possíveis interferentes para poderem ser posteriormente subtraídos dos espectros de amostras, fazendo assim a correção.⁸⁷

Esta técnica foi aplicada recentemente em amostras de óleos lubrificantes para a determinação de metais mostrando-se eficiente e rápida por ser sequencial e apresentando ótimos limites de quantificação na faixa de mg Kg^{-1} .³

2.18 Métodos de preparação de amostras para determinação de metais e/ou elementos-traço em óleos lubrificantes, gasolina e etanol

Vários métodos de preparo amostra podem ser utilizados para determinar metais em combustíveis. A escolha do método de preparação deve considerar fatores, como técnica analítica instrumental que será utilizada, o número de amostras a serem analisadas com precisão e exatidão requeridas, disponibilidade de equipamentos e tempo de preparação.^{21,23,73,74} A seguir serão discutidos os principais métodos de preparo de amostra reportados na literatura para determinação de metais e/ou elementos-traço em óleos lubrificantes, gasolina e etanol.

2.19 Digestão ácida ou mineralização

Métodos baseados em digestão ácida ou mineralização consistem na dissolução da amostra com ácidos inorgânicos, que pode ser realizado geralmente em chapas ou blocos de aquecimento, em frascos aberto ou fechado. Um aspecto positivo deste método é que a solução final obtida é compatível com várias técnicas analíticas e com calibração com soluções aquosas. Existe ainda a possibilidade do uso de radiação de micro-ondas para prover o aquecimento em frascos abertos ou fechados, aumentando a velocidade analítica, diminuindo as chances de contaminação, no caso de sistemas fechados e reduzindo a quantidade de reagentes utilizados para a preparação da amostra. Como desvantagem da digestão ácida são relatados o tempo relativamente longo de digestão das amostras, principalmente quando realizadas em chapas de aquecimento convencional, contaminação e risco de perda dos analitos e reagentes por volatilização.

A digestão de amostras de combustíveis e óleos lubrificantes e biocombustíveis, devido a alguns problemas associados às propriedades físicas, tempo gasto, quantidades excessivas de ácidos e os efeitos na precisão dos resultados analíticos, tem sido menos utilizada. O processo de digestão, além de lento requer um espaço maior para a execução do trabalho.^{21,73,74}

2.20 Diluição com solvente orgânico

A diluição com solvente orgânico é um método de preparação bastante simples e rápido, que consiste simplesmente na diluição da amostra com o solvente apropriado. Alguns exemplos de solventes utilizados são xileno, isobutilmetacetona, dimetilbenzeno, 1,2 dimetilbenzeno, 4-metil-2-pentanona, querosene, pentano, hexano, heptano entre outros.²⁴ Solventes orgânicos usados em ICP podem requerer configuração especiais das tochas, nebulizadores e modificações no fluxo de argônio devido a natureza volátil do solvente orgânico ao contrário dos solventes aquosos. Um inconveniente para a aplicação em F AAS e ICP é a possibilidade de variação da viscosidade entre amostras causando erros nos resultados.²¹ Outros problemas são reportados:^{72,89} I) Os solventes orgânicos podem produzir chamas muito ricas em combustíveis e instáveis para F AAS, um problema que eventualmente pode ser

resolvido com uma redução no fluxo de acetileno e aumento do fluxo de ar; II) dificuldade de introdução de amostra em GF AAS devido a baixa viscosidade e tensão superficial; III) espalhamento excessivo de amostra após a injeção da amostra no forno, devido a sua baixa viscosidade, quando a introdução é feita sobre a parede do tubo; IV) deposição de resíduos de carbono nos componentes do espectrômetro e desestabilização ou extinção do plasma nas técnicas que usam ICP; V) interferência devido a espécies poliatômicas contendo carbono em ICP-MS.^{90,91} Apesar dos problemas citados, a diluição com solventes tem sido bastante utilizada principalmente aliada às técnicas de ICP OES.^{21,73,74}

As desvantagens do método de diluição são: a baixa estabilidade dos analitos nos padrões orgânicos diluídos para a calibração,^{35,34} custo elevado de padrões orgânicos em relação aos padrões inorgânicos e o uso de solventes com ação conhecidamente carcinogênica. Apesar das desvantagens e dificuldades citadas, o método de diluição com solvente ainda tem sido bastante utilizado,⁷³ provavelmente devido à sua simplicidade e rapidez, e é proposto em algumas normas técnicas para a determinação de metais em combustíveis, tais como: determinação de Ni, V, Fe, e Na em petróleo,⁹² determinação de Ca, Mg e Zn em óleos lubrificantes novos,³¹ além de Ca, K, Mg e Na em biodiesel⁹³ e todos os métodos recomendados pela ANP.

2.21 Emulsão e microemulsão

Como uma alternativa às soluções de óleo em misturas de solventes orgânicos, tem sido proposto o uso de emulsões como método de preparo de amostra de combustíveis e óleos.⁹⁴ A emulsão é uma mistura de dois ou mais líquidos que são imiscíveis ou pouco miscíveis entre si, onde um esteja presente em forma de gotas microscópicas ou ultramicroscópicas. Segundo a IUPAC,⁹⁵ a emulsão é definida como um sistema de fluido coloidal em gotas líquidas ou em cristais líquidos dispersos em um líquido.

As gotas frequentemente excedem o limite usual para o tamanho dos colóides. Uma emulsão é denominada pelo símbolo O/W (oil in water, do inglês: óleo em água), se a fase contínua é uma solução aquosa, e por W/O (water in oil, do inglês água em óleo) se a fase é um líquido orgânico (óleo). Emulsões mais complexas, tais como

O/W/O (gotas de óleo dentro de gotas aquosas dispersas em uma fase óleo contínua) também são possíveis.

As emulsões são turvas e para formá-las e antes de serem analisadas geralmente é necessária agitação mecânica, e usualmente são adicionadas surfactantes para estabilizar tais sistemas. Deve-se ter uma concentração ótima de surfactante para se ter uma emulsão estável, facilitando a mistura efetiva e total interação das fases entre água e óleo. A figura 1 apresenta uma representação esquemática das estruturas das emulsões simples e múltiplas mais comuns;

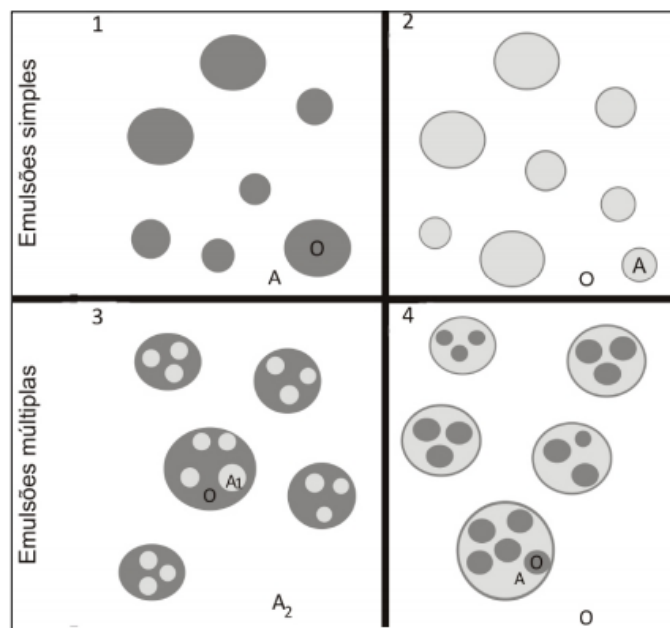


Figura 1- Representação esquemática das estruturas das emulsões simples e múltiplas mais comuns. 1: emulsão simples O/W; 2: emulsão simples W/O; 3: emulsão múltipla W/O/W; 4: emulsão múltipla O/W/O. A: fase aquosa; O: fase óleo; A₁: fase aquosa interna; A₂: fase aquosa externa. Adaptado de: BOUYER *et al.* (2012).⁹⁶

As estabilizações das emulsões são caracterizadas pela propriedade de pequenas gotículas de água (1-10 µm). As gotículas grandes são instáveis e fundem-se rapidamente, sendo que os tamanhos das gotículas podem ser investigados pela técnica de microscopia eletrônica.

Microemulsões são formadas pelos mesmos componentes de uma emulsão, porém, normalmente é adicionado um álcool como co-surfactante, que promove a

estabilização do sistema.⁹⁷ Microemulsões são sistemas termodinamicamente estáveis e opticamente transparentes. As microemulsões apresentam partículas com diâmetro da ordem de 1 a 100 nm dispersas em uma fase contínua; elas são na verdade, sistemas micro-heterogêneos.⁹⁸

Desde a descoberta das microemulsões, seu uso tanto em pesquisa básica quanto na indústria vem aumentando, devido as suas propriedades únicas, como tensão superficial muito baixa e grande área interfacial, estabilidade termodinâmica e capacidade de solubilizar outros líquidos imiscíveis.⁹⁴

São três tipos principais de microemulsões: do tipo W/O ou microemulsões do tipo O/W e bicontínuas (em sistemas em que as quantidades de água e óleo são similares).^{97,98}

Outra importante aplicação das emulsões ou microemulsões, como comentado anteriormente, é a sua utilização como preparação de amostra. A aplicação de microemulsões na determinação de metais em derivados de petróleo, combustíveis e biocombustíveis tem sido utilizada como as principais técnicas espectroscópicas atômica.

Entre as vantagens da utilização de microemulsões como método de preparo das amostras em relação à digestão ácida, pode-se citar o tempo reduzido de preparo de amostra, utilização de apenas uma pequena proporção de ácido, o suficiente para promover maior estabilidade aos analitos nas microemulsões, além de menor risco de contaminação e perdas de elementos voláteis. Como vantagens em relação à diluição com solvente orgânico pode-se citar a possibilidade de calibração com microemulsões nas quais podem se utilizar padrões inorgânicos em meio aquoso, maior estabilidade dos analitos nas microemulsões e a não utilização de solventes carcinogênicos.^{21,73}

2.22 Técnicas de Pré-concentração

A extração do analito a partir de amostras de combustível é outra forma de preparação de amostra, que combina as vantagens de separação da matriz, fazendo ao mesmo tempo uma pré-concentração aumentando significativamente os limites de detecção.⁷³

O procedimento de pré-concentração em fase sólida baseia-se na partição entre uma amostra (líquido) e uma fase sólida (sorvente) que pode ou não ser modificada

quimicamente com grupos organofuncionais. Depois do processo de pré-concentração, o analito é recuperado com o solvente adequado podendo também ser determinado na fase sólida por métodos de Raio-X ou de GF AAS. Esta técnica apresenta várias vantagens como facilidade de automação, a utilização de quantidades menores de amostra e a remoção de interferentes, aumentando a sensibilidade do método, resultando em melhores limites de detecção e quantificação.^{73,74}

No procedimento de extração líquido-líquido, a principal vantagem é sua simplicidade. Na configuração mais comum é usado um funil de separação.^{73,74} podendo ser utilizados vários extratores. Por outro lado, esta técnica apresenta uma série de desvantagens: (I) O fator de enriquecimento (EF) depende diretamente da proporção do volume da amostra, necessitando assim de um grande volume de amostra, para obter um bom EF: (II) Os analitos podem ficar adsorvidos no recipiente, resultando em erros nas medidas: (III) Difícil processo de automação.⁷⁴

2.23 Quebra de emulsão

A quebra de emulsão atualmente é considerada uma metodologia de separação/pré-concentração relativamente nova para a determinação de elementos-traço em líquidos orgânicos.

O processo está baseado na formação de uma emulsão de óleo com surfactante e ácido e sua posterior quebra, por aquecimento ou centrifugação, com formação de duas (ou três) fases distintas: (1) fase orgânica contendo a amostra óleo empregada, (2) fase aquosa, contendo ácidos e os metais ou/ e elementos-traço extraídos e, (3) fase rica em surfactante (dependendo do tipo de óleo usado). Devido a maior afinidade dos íons metálicos com fase aquosa ácida, estes se concentram nesta fase podendo ser determinada por diversas técnicas analíticas.

Recentemente Cassela *et al.*⁹⁹ propuseram um método de extração de Cr e Mn através da quebra de emulsão utilizando amostras de óleo comestível e quantificação através de GF AAS. A metodologia é baseada na formação de emulsão surfactante e posterior quebra (separação de fases) através de aquecimento. Neste trabalho, foi desenvolvida uma emulsão óleo em água preparada utilizando amostra de óleo misturada com HNO₃ e Triton X-114 para permitir um contato intenso entre as

amostras e a solução ácida, para facilitar a extração dos metais. A quebra de emulsão se deu através de aquecimento.

Esse método também foi aplicado em amostras de óleo lubrificante usado¹⁰⁰ para a determinação de Cu, Fe e Mn. O método consistiu em diluir a amostra em tolueno (20% v/v). A solução foi emulsificada com Triton-X 114 contendo HNO₃. Depois de formada a emulsão (W/O) a quebra foi realizada após 30 minutos de centrifugação a 3500 rpm. Após este processo o sistema apresentou duas fases: fase superior (I): contendo óleo lubrificante diluído em tolueno; fase inferior (II): contendo os metais extraídos da fase óleo. A quantificação foi realizada por F AAS.

Foi também realizada a determinação de Zn¹⁰¹ em óleo diesel por F AAS através de quebra de emulsão sendo quantificado através de F AAS. A extração do Zn foi baseada na emulsificação de uma solução aquosa contendo Triton-X 114 e HNO₃. A quebra foi realizada através de aquecimento. A fase aquosa obtida foi coletada e a quantificação se realizou através de F AAS. A metodologia foi otimizada utilizando desing Doehlert e as variáveis foram as concentrações de surfactante e HNO₃ na solução empregada para a emulsificação além da temperatura utilizada na quebra da emulsão. A relação entre a absorvância e o tempo para a quebra de emulsão foi utilizada como tempo de resposta. Dois conjuntos de experimentos foram realizados utilizando agentes emulsionantes diferentes: o primeiro utilizando Triton X-100 e o segundo utilizando Triton X-114. A precisão do método foi avaliada através da comparação referente aos métodos baseados em digestão onde foi realizada uma comparação estatística entre os dois métodos, e ficou demonstrada a acurácia do método proposto.

2.24 Resumo dos principais métodos para determinação de metais e/ou elementos-traço em óleos lubrificantes, gasolina e etanol por espectrometria de absorção atômica

Os métodos de preparo aplicados a amostras de derivados de petróleo e biocombustíveis mais citados atualmente na literatura se baseiam no uso de emulsões e microemulsões. Como já foi mencionado anteriormente, esses sistemas permitem a dispersão homogênea e estabilização das microgotas de combustíveis na fase aquosa, que leva a viscosidade da amostra próxima a viscosidade de soluções aquosas e reduz a quantidade de conteúdo orgânico introduzido no sistema. Além disso,

permite o uso de padrões aquosos para a calibração. Uma melhor estabilidade de elementos em padrões e amostras emulsificadas e microemulsificadas foi relatada em todos os trabalhos.

A Tabela IV sintetiza os principais procedimentos discutidos para a determinação de elementos-traço de óleos lubrificantes e gasolina nos últimos 10 anos abordando as principais técnicas de preparo de amostra envolvendo formação de emulsão/microemulsão e posterior determinação. A figura 2 apresenta as técnicas mais utilizadas para determinação de elementos-traço em etanol combustível na última década, de acordo com a revisão bibliográfica realizada por Sanches *et al.*⁷⁴. Como produto é destilado, o etanol combustível de forma geral apresenta estes elementos em concentrações muito baixas, a não ser em caso de contaminação, exigindo técnicas sensíveis ou técnicas de pré-concentração da amostra para a sua determinação. A determinação de metais em etanol combustível por F AAS é relatado na literatura geralmente acompanhado por técnicas que envolvem pré-concentração da amostra para posterior determinação. Entretanto a determinação de metais nestas amostras pode ser realizada diretamente por GF AAS, pois esta é uma técnica que além de possuir alta sensibilidade permite a remoção parcial da matriz antes da atomização.^{73, 74}

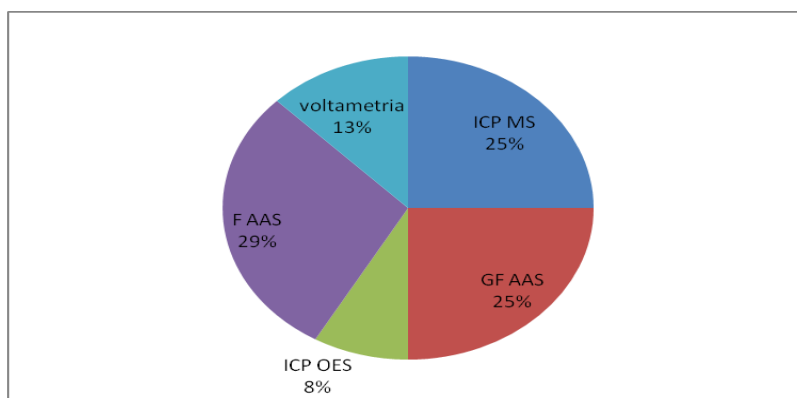


Figura 2. Principais técnicas utilizadas de determinação de metais e/ou elementos-traço em etanol combustível (total 24 trabalhos)

Cabe salientar que métodos para a determinação sequencial direta de metais e/ou elementos traço em etanol combustível e para a determinação sequencial de metais por quebra de emulsão em gasolina utilizando a técnica de HR-CS FAAS, ainda não foram relatados na literatura.

Tabela IV. Determinação de elementos traço em óleos lubrificantes e gasolina utilizando emulsão e microemulsão como preparo de amostra

Elemento/amostra	Técnica analítica	Preparo da amostra	Tempo de Preparação	Estabilidade da microemulsão	LD	REF
Al/ óleo lubrificante novo e usado	SI- GF AAS	Amostra + mistura de surfactante + sec-butanol + banho ultrassônico	~ 4 min	1 mês	2,3 $\mu\text{g L}^{-1}$	96
Cr/ óleo lubrificante novo e usado	FI- GF AAS	Amostra + hexano + NaCl + SDS + sec-butanol + banho ultrassônico	Não informado	1 mês	4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	102
Sb e Sn/ óleo lubrificante usado	GF AAS	Amostra + HNO_3 + banho ultrassônico + xileno + Triton + água	25 min	100 min	85; 190 ng g^{-1}	104
V, Ni, Cu, Cr, Pb, Mo e Ag/ óleo lubrificante usado	GF AAS	Amostra + HNO_3 + banho ultrassônico + HCl + <i>n</i> -propanol	5 min	>35 min	0,45; 0,60; 0,27; 0,15; 0,54; 0,70; 0,14 $\mu\text{g g}^{-1}$	106
Ag/ óleo lubrificante usado	GF AAS	Amostra + HNO_3 + banho ultrassônico + xileno + Triton + H_2O	20 min	30 min	23 ng g^{-1}	102
Ca, Mg e Zn/óleo lubrificante novo	F AAS	Amostra + AVK + <i>n</i> -propanol + H_2O	~ 5 min	~ 10 meses	1,3; 0,05; 0,41 $\mu\text{g g}^{-1}$	105
As, Sb, e Se/ gasolina e querosene	GF AAS	Amostra + <i>n</i> -propanol + HNO_3 + Triton X-100 + banho ultrassônico	Não informado	10 min	2,0; 4,0; 3,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	103
Cu, Mn, Ni e Sn / gasolina	ICP-MS	Amostra + HNO_3 + Triton X-100 + banho ultrassônico	~ 12 min	Não informado	0,22; 0,02; 0,38; 0,03 $\mu\text{g L}^{-1}$	104
Co, Cu e Pb/ gasolina	GF AAS	Amostra + água + HNO_3 + etanol 96%	Não informado	Não informado	1,5; 2,5; 4,0 $\mu\text{g L}^{-1}$	105
As / gasolina	GF AAS	Amostra + <i>n</i> -propanol + HNO_3	Não informado	Não informado	1,9 $\mu\text{g L}^{-1}$	106

3. Objetivos

O objetivo geral do presente trabalho foi o desenvolvimento de métodos analíticos para a determinação de metais em amostras de óleo lubrificante, gasolina e etanol combustível, tendo em vista a elaboração de métodos simples e rápidos de preparo de amostra, aumentando assim a velocidade analítica, resultando em métodos precisos e exatos de análise. O trabalho apresenta-se dividido em três partes distintas.

3.1 Determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleos lubrificantes usados por GF AAS utilizando microemulsão como preparo de amostra

O objetivo desta parte do trabalho foi o desenvolvimento de um método analítico para a determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleos lubrificantes usados utilizando microemulsão como preparo de amostra e quantificação por GF AAS.

Objetivos específicos:

- Estudar e obter uma microemulsão como meio de preparo de amostra para o óleo lubrificante usado;
- Investigar o uso de padrões aquosos para a calibração;
- Construção de curvas de pirólise e atomização;
- Avaliar a estabilidade da microemulsão e dos analitos no meio microemulsificado;
- Avaliar a exatidão dos métodos desenvolvidos, usando materiais de referência certificados e/ou através de métodos comparativos decomposição das amostras;
- Aplicar o método desenvolvido para a determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleos lubrificantes usados.

3.2 Determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, N, Ni, Pb e Zn em etanol combustível por HR-CS F AAS

O objetivo nesta parte do trabalho foi desenvolver um método multielementar rápido com a análise direta de amostras de etanol combustível (AEC) pela técnica de HR-CS F AAS.

Objetivos específicos:

- Estudar a viabilidade do uso da técnica de HR-CS FAAS para determinação sequencial rápida de metais;
- Otimizar os parâmetros instrumentais do HR-CS FAAS
- Uso de ensaios de recuperação para avaliar a exatidão e precisão do método;
- Comparar os resultados obtidos com os resultados obtidos com a aplicação das normas NBR 11331, para a determinação de Cu e Fe e NBR 10422, para determinação de Na.
- Aplicar os métodos desenvolvidos para a determinação de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em amostras de álcool etanol combustível.

3.3 Determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra por HR-CS F AAS

O objetivo nesta parte do trabalho foi desenvolver uma nova metodologia para a determinação de elementos-traço em amostras de combustíveis, após sua extração empregando uma técnica de separação/pré-concentração. O processo se baseia na formação de uma emulsão de óleo com surfactante e ácido e sua posterior quebra por aquecimento com formação de duas fases distintas.

Objetivos específicos:

- Desenvolvimento de metodologia de quebra de emulsão;
- Otimização do procedimento de forma multivariada, a fim de alcançar maior sensibilidade conjugada com um menor tempo de preparo de amostra;
- Otimizar os parâmetros instrumentais do HR-CS FAAS.
- Avaliar a influência da concentração de ácido nítrico utilizado na formação da emulsão;
- Avaliar a eficiência da extração;
- Avaliar o tempo para a quebra da emulsão;
- Estudar de estabilidade tanto para a quebra de emulsão como para os analitos;
- Realizar ensaios de recuperação;
- Determinar Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Instrumentação

4.1.1 Determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleos lubrificantes usados por GF AAS

Para as medidas de Fe, Cr e Cu em amostras de óleo lubrificante usado foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, modelo AAS 5EA (Analytik Jena AG, Alemanha), equipado com tubo de grafite com aquecimento transversal e lâmpada de deutério como corretor de fundo.

Lâmpadas de cátodo oco (G.L.E, Berlim, Alemanha) foram utilizadas como fonte de radiação. Foram utilizadas linhas de ressonância primárias no caso do Cr e Cu e linha de ressonância secundária com 27% de sensibilidade no caso do Fe. Os parâmetros instrumentais estão apresentados na tabela V.

Para a introdução das amostras foi utilizado um amostrador automático MPE 5 (Analytik Jena AG). Todos os experimentos foram realizados utilizando tubos de grafite recobertos piroliticamente (Analytik Jena, Part No. 407-A85.025). Como gás de purga, empregou-se argônio com pureza de 99,9% (White Martins, São Paulo, Brasil) com vazão de $2,0 \text{ L min}^{-1}$ durante todas as etapas, exceto durante a atomização quando o fluxo de gás foi interrompido para determinação de Cr e Cu. Com objetivo de reduzir à sensibilidade na determinação de Fe, a vazão de argônio durante a atomização foi mantida a uma taxa de $1,0 \text{ L min}^{-1}$. As medidas de absorvância foram baseadas em área do pico.

Tabela V. Parâmetros instrumentais utilizados para as medidas por GF AAS

Analito	Comprimento de onda (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Fenda (nm)
Fe	302,8	5,0	0,2
Cr	357,9	3,5	0,2
Cu	324,8	3,0	0,8

O programa de temperatura do forno de grafite para os três analitos está apresentado na Tabela VI.

Tabela VI. Programa de temperatura do forno de grafite para determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleo lubrificante usado utilizando GF AAS.

Etapa	Temperatura (°C)	Rampa (°C s⁻¹)	Tempo de permanência (s)	Fluxo de gás (L min⁻¹)
Secagem 1	90	10	20	2
Secagem 2	120	25	35	2
Pirólise	1300 ^{a,b,c}	300	25	1
Atomização	2300 ^a /2500 ^b /2100 ^c	1500	6	1 ^a 0 ^{b,c}
Limpeza	2500	0	6	2

^a Fe, ^b Cr e ^c Cu

Para a pesagem das amostras foi utilizada uma balança (Gilbertine, Itália) com precisão de 0,0001 g. Para o preparo da microemulsão foi utilizado um banho de ultrassom modelo USC-2850 (Thorton, São Paulo, Brasil) operando com frequência de 37 kHz. Para a digestão das amostras foi utilizado um bloco digestor (sistema aberto) modelo 324 A 242 (Quimis, Brasil), operando a uma frequência de 60 Hz com uma potência de 2000 W.

4.1.2 Determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em álcool etanol combustível por HR-CS F AAS

Para a realização das medidas Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em AEC foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica de alta resolução com fonte contínua, modelo ContrAA 300 (Analytik Jena AG) equipado com uma lâmpada de xenônio operando em modo *hot-spot*. As determinações foram realizadas em chama ar-acetileno, com queimador de 50 mm. O equipamento possui também um monocromador duplo de alta resolução denominado DEMON (Double-Echelle Monochromator), onde incidirá em um prisma e em uma rede de difração echelle, em arranjo Littrow e um detector que é constituído por um arranjo linear de dispositivos de carga acoplada (CCD). A resolução é cerca de 1,5 pm por pixel a 200nm. Anéis de vedação resistentes a solventes orgânicos fornecidos por Analytik Jena AG foram usados na câmara de nebulização. Os dados relativos à altura de leitura, vazão de acetileno,

comprimento de onda, sensibilidade relativa e número de *pixels* utilizados para avaliação do sinal para cada analito estão apresentados na Tabela VII.

Para a aplicação da norma NBR 11331 para a comparação dos resultados de Fe e Cu foi utilizado um espectrômetro de absorção atômica com chama AAS 6 Vario (Analytk Jena A.G, Alemanha). Foram utilizadas, lâmpadas de cátodo oco para Fe e Cu (Photon, Austrália) operando em corrente específica para cada elemento, assim como a fenda espectral conforme as indicações do fabricante do equipamento. Também, foram selecionadas as linhas de ressonância primárias para cada elemento de interesse e as fendas espectrais conforme demonstrado na tabela VIII.

Tabela VII. Parâmetros instrumentais para determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em por HR-CS F AAS

Analito	Comprimento de onda (nm)	Sensibilidade relativa (%)	Altura de leitura (mm)	C ₂ H ₂ / air (L h ⁻¹)
Mn	279,481	100	7	0,086
Fe	248,327	100	5	0,100
Co	240,725	100	6	0,108
Pb	217,000	100	6	0,119
Cd	228,801	100	6	0,119
Ni	232,003	100	6	0,119
Na	588,995	100	5	0,122
Na	589,592	50	5	0,122
Cu	324,754	100	5	0,125
Zn	213,857	100	5	0,130

Tabela VIII. Parâmetros instrumentais para determinação Cu e Fe para aplicação da norma NBR 11331

Analito	Comprimento de onda (nm)	Corrente da lâmpada (mA)	Fenda (nm)	Taxa de aspiração (mL min ⁻¹)	Altura de leitura (mm)	C ₂ H ₂ / ar (L h ⁻¹)
Cu	324,8	4,0	1,2	3,6	5	0,106
Fe	248,3	6,0	0,2	3,6	5	0,128

Para a aplicação da norma NBR 10422, foi utilizado um fotômetro de chama Modelo B462 (Micronal, São Paulo, SP, Brasil), operado nas seguintes condições: ar comprimido (9 L min⁻¹), pressão de 1 kgf/cm², chama de gás butano utilizando comprimento de onda de 589 nm .

4.1.3 Determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra por HR-CS F AAS

Para a determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina, foi utilizado o mesmo equipamento descrito no item 4.1.2. Os parâmetros instrumentais utilizados estão demonstrados tabela IX.

Tabela IX. Parâmetros instrumentais para determinação Cu, Fe, e Pb em amostras de gasolina por HR-CS F AAS

Analito	Comprimento de onda (nm)	Sensibilidade relativa (%)	Taxa de aspiração (mL min ⁻¹)	Altura de leitura (mm)	C ₂ H ₂ / ar (L h ⁻¹)
Cu	324,8	100	3,4	5	0,125
Fe	248,3	100	3,4	5	0,100
Pb	217,0	100	3,4	5	0,119

4.2 Reagentes, soluções e amostras

Todas as soluções e amostras foram preparadas com reagentes de grau analítico e com água purificada por um sistema Milli-Q (Millipore, Bedford, EUA), com resistividade específica de 18,2 MΩ cm a 25°C acoplado a um destilador de água (Fisatom, São Paulo,

Brasil). Para o preparo das microemulsões, foram utilizados ácido nítrico (Merck, Darmstadt, Alemanha), *n*-propanol (Merck, Darmstadt, Alemanha), querosene de aviação comercial livre de metais (REFAP, Canoas, Brasil), Triton X-100 (Union Carbide, EUA) e óleo mineral base (High Purity Standards, EUA) que foi utilizado para simular a fase oleica dos padrões de calibração. No método de decomposição ácida foram utilizados ácido sulfúrico, ácido nítrico e peróxido de hidrogênio, todos da Merck. O ácido nítrico foi purificado por destilação sub-boiling em um destilador de quartzo (Kürner Analsentechnik, Rosenheim, Alemanha). Para a realização das curvas analíticas para as análises de amostras de AEC foi utilizado etanol de alta pureza 99,9 % (V/V) (Merck, Darmstadt, Alemanha). Para os testes com supressor de ionização foi utilizado CsCl (Sigma-Aldrich, USA).

Foram utilizadas soluções estoque aquosas de 1000 mg L⁻¹ de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn (Specsol, São Paulo, Brasil). Também foram utilizadas soluções estoque orgânicas de 1000 mg L⁻¹ de Fe, Cu e Pb da Specsol (Quimlab, Jacareí-SP, Brasil) para enriquecimento das amostras de gasolina.

A solução de modificador de nitrato de paládio e magnésio foi preparada a partir das soluções estoque: 10,0 ± 0,2 g L⁻¹ em 15 % (v/v) HNO₃ (Merck) 10,0 ± 0,2 g L⁻¹ em 17 % (v/v) HNO₃ (Merck) e Triton X-100 (Union Carbide, EUA). A concentração final da solução de modificador foi de 0,5 g L⁻¹ de Pd + 0,3 g L⁻¹ de Mg + 0,05 % Triton X-100.

Para avaliar a exatidão do método para a determinação de Fe, Cr e Cu em óleos lubrificantes usados foi utilizado o material de referência certificado SRM 1084a (Wear – metals in lubricating oil, 100 mg g⁻¹) proveniente da National Institute of Standards & Technology (NIST Gaithersburg, MD, EUA).

Foram analisadas quatro diferentes amostras de óleo lubrificante usado, provenientes de alguns postos de combustíveis das cidades de Porto Alegre e Pelotas (RS-Brasil) M-01 (óleo usado de motores de caminhão), M-02 (óleo usado de motores de motocicleta), M-03 (óleo usado de motores de automóvel) e M-04 (óleo usado de motores de ônibus).

Cinco amostras de AEC (94,5 -96,3% V/V) foram analisadas. As amostras EF 1, EF 2, EF 4, foram provenientes da cidade de Porto Alegre e as amostras EF 3, EF 5, foram provenientes da cidade de Pelotas. Estas foram armazenadas em garrafas de polietileno de alta densidade previamente descontaminadas com HNO₃ (3 mol⁻¹) e mantidas sob refrigeração.

Seis amostras de gasolina foram analisadas sendo três amostras (GB1, GB2, GB3) provenientes da cidade de Porto Alegre (RS, Brasil) e três amostras (GP1, GP2, GP3)

provenientes da cidade Del Leste. (Paraguai); estas foram armazenadas da mesma maneira que as amostras de AEC.

4.3 Limpeza dos materiais e vidrarias

Para garantir que toda a vidraria, frascos de armazenamento e demais materiais utilizados estivessem limpos e livres de contaminações que pudessem interferir nas leituras das medidas foi inserido um procedimento de limpeza conforme descrito a seguir.

Todos os materiais foram previamente lavados com detergente *Extran*[®] e enxaguados com água destilada e colocados em banho de ácido nítrico 3 mol L⁻¹ por um período mínimo de 24 horas para a descontaminação e retirada das impurezas. Posteriormente as soluções foram enxaguadas com água purificada (Milli-Q) por no mínimo três vezes para garantir a retirada do ácido.²⁶

4.4 Procedimentos

4.4.1 Determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleos lubrificantes usados por GF AAS

4.4.1.1 Preparo da microemulsão

A microemulsão utilizada neste trabalho foi baseada no trabalho de Zmozinski *et al.*¹⁰⁷, com algumas modificações. Para o preparo da microemulsão, a amostra de óleo lubrificante foi inicialmente misturada com querosene de aviação e Triton X-100, e HNO₃ concentrado. A mistura é então colocada em um banho de ultrassom por 10 min, sendo posteriormente adicionado o *n*-propanol. Esse procedimento foi realizado à temperatura de 25 °C, mantido pelo sistema de refrigeração do laboratório. Foram misturadas diversas proporções de óleo lubrificante usado, querosene de aviação, Triton X-100, HNO₃ concentrado e *n*-propanol, até a formação de uma solução transparente e estável. Através das diferentes proporções dos reagentes misturados, foi construído um diagrama de fases pseudo-ternário que será apresentado posteriormente (figura 3). A composição que foi adotada no preparo da microemulsão para posterior análise foi de 0,15 g de amostra, 2,5 g de querosene de aviação, 0,4g de Triton X-100, 0,3 g de HNO₃ concentrado e o volume completado a 10

mL com *n*-propanol. Nas condições otimizadas, foram realizadas curvas de calibração em dois diferentes meios: (i) curva em meio aquoso com ácido nítrico ($0,014 \text{ mol L}^{-1}$) e (ii) curva em microemulsão utilizando 0,15g de óleo mineral para simular a matriz da amostra e preparada da mesma maneira que as amostras. Para as duas curvas as soluções padrão de trabalho foram preparadas a partir de uma série de diluições estoque resultado em uma faixa de concentração de $50\text{-}400 \mu\text{g L}^{-1}$ para Fe, $5 \text{ a } 40 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cr e $10\text{-}50 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu.

4.4.1.2 Digestão ácida

O método comparativo usado foi a em digestão ácida das amostras, baseado no trabalho de Zmozinski *et al.*¹⁰⁵. Foram selecionadas três amostras (M-01, M-02 e M-04). Todas as etapas foram realizadas em um bloco digestor sob refluxo, utilizando “cold finger.” Uma massa de 0,25 g de amostra foi pesada diretamente em tubos de vidro de 50 mL e a seguir foram adicionados 5 mL de H_2SO_4 concentrado. Estes tubos foram levados ao bloco digestor e gradualmente aquecidos até 160°C . Esta temperatura foi mantida por 2 horas e após este período os tubos foram deixados resfriar a temperatura ambiente. Com os tubos já frios, foram adicionados 8,0 mL de HNO_3 concentrado. Posteriormente os tubos de vidro foram gradualmente aquecidos no bloco digestor até uma temperatura de 170°C , onde permaneceram por mais 2 horas. Após este período, com os tubos já frios, foram adicionados 2,0 mL de H_2O_2 (30% v/v) gota a gota para evitar a formação de espuma e novamente os tubos foram levados ao bloco digestor a uma temperatura de 100°C por mais 15 minutos. Os produtos da digestão ácida foram transferidos para balões volumétricos e o volume completado a 25 mL com água Milli-Q. O tempo total de decomposição foi de 8 horas. Todas as amostras foram decompostas em triplicata. Para determinação de Cu, Fe e Cr nas amostras dissolvidas, foram utilizados os mesmos padrões utilizados para análise das microemulsões, conforme descrito acima.

4.4.2.3 Determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em álcool etanol combustível e por HR-CS F AAS

Para as medidas de cada padrão e amostra de AEC por HR-CS F AAS seguiu-se a sequência de leitura: Mn, Fe, Co, Cd, Pb, Ni, Na, Cu and Zn A otimização dos parâmetros da chama foi realizada separadamente e em sequência para cada analito, com uma amostra

enriquecida pela adição de cada elemento, seguindo as variações automáticas de altura do queimador e fluxo de acetileno realizadas pelo software do instrumento. As curvas de calibração multielementares dos analitos foram construídas a partir de padrões de: Mn, Fe, Co, Cd, Pb, Ni, Na, Cu and Zn em etanol P.A. e com concentrações mostradas nas tabela X abaixo. A proporção final de água na curva (branco e padrões) variou entre 1,5 % a 4,5%.

Para monitorar as variações do equipamento durante o tempo de trabalho, uma solução controle contendo e as concentrações intermediárias (0,4 mg L⁻¹ for Cd and Zn, 0,50 mg L⁻¹ for Co, Cu, Fe e Mn, and 1,0 mg L⁻¹ for Na, Ni and Pb) in 0,014 mol L⁻¹ HNO₃, foi analisada diariamente .

Tabela X. Concentrações dos diferentes padrões utilizados para a construção das curvas de calibração.

Solução Padrão	Fe (mg L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Na (mg L ⁻¹)	Co (mg L ⁻¹)	Mn (mg L ⁻¹)	Cd (mg L ⁻¹)	Pb (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)
0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,25	0,25	0,50	0,25	0,25	0,15	0,50	0,20
2	0,30	0,30	1,00	0,50	0,50	0,30	1,00	0,40
3	0,50	0,50	1,50	0,75	0,75	0,50	1,50	0,60
4	0,75	0,75	2,00	1,00	1,00	0,75	2,00	0,80

4.4.2.4 Determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra por HR-CS F AAS

A extração de metais a partir de amostras de gasolina foi realizada pela técnica de quebra de emulsão. O primeiro passo da extração induzida por quebra de emulsão foi a formação de emulsões estáveis de água com gasolina. As condições iniciais foram baseadas no trabalho de Cassela *et al.*,¹⁰¹ para determinação de Zn em óleo diesel. Assim, foi realizada a mistura manual vigorosa de 10 mL de gasolina com 2 mL de uma solução de ácido nítrico 15 % V/V com 5 g mL⁻¹ Triton X-100 em tubos de vidro com capacidade de 15 mL. Logo após a formação das emulsões, o tubo foi transferido para um banho com temperatura controlada e mantido a 90 ± 2 °C, onde foi aquecido por 15 min. Após decorrido o tempo de aquecimento, a emulsão foi totalmente quebrada, sendo formada duas fases assim separadas:

- (I) Fase superior orgânica
- (II) Fase inferior aquosa ácida contendo os metais extraídos.

A fase superior foi retirada com auxílio de pipeta Pasteur, sendo analisada somente a fase aquosa.

As medidas de cada padrão e amostra para gasolina seguiu a sequência Fe e Pb e Cu utilizando a chama ar-acetileno.

Para a otimização dos parâmetros da chama utilizou-se a fase aquosa (extrato), obtida através do processo descrito acima, de uma amostra de gasolina enriquecida pela adição de cada elemento em padrão organometálico diretamente na mesma. A otimização dos parâmetros da chama foi realizada separadamente e em sequência para cada analito. Depois da otimização realizada pelo software do equipamento como altura do queimador e vazão de gás, foram construídas curvas de calibração multielementares dos analitos. As curvas foram preparadas utilizando uma amostra livre dos analitos (concentrações < LD) à qual foram adicionadas as concentrações demonstradas na tabela XI e realizado o procedimento de quebra de emulsão descrito acima.

Tabela XI. Concentrações dos diferentes padrões utilizados para a construção das curvas de calibração

Solução Padrão	Cu (mg L ⁻¹)	Fe (mg L ⁻¹)	Pb (mg L ⁻¹)
0	0,0	0,0	0,0
1	0,5	1,0	3,5
2	1,0	1,8	7,0
3	1,5	3,6	10,5
4	2,0	5,4	14

Para efeito de comparação, foram realizadas curvas de calibração aquosas (com padrões inorgânicos) para os três elementos, nas mesmas concentrações citadas na Tabela XI.

Estratégia de otimização multivariada

A otimização multivariada da extração induzida por quebra de emulsão foi realizada considerando três variáveis: concentração do ácido nítrico, concentração de surfactante, ambos usados na solução para emulsificação da amostra, e a temperatura utilizada para induzir a quebra de emulsão. Foi construído um modelo para avaliação do sistema sendo avaliada a relação entre sinal obtido (absorvância) e o tempo necessário para a quebra de emulsão, sendo esta relação utilizada como resposta. Os dados obtidos no experimento foram

processados com o programa Statistica V.7 (StatSoft, Tulsa, OK, EUA). Os dados foram obtidos sempre com confiança de 95%.

Somente três fatores foram considerados para a otimização, da metodologia da superfície de resposta baseada no planejamento Doehlert. Este foi aplicado diretamente na otimização do nível das variáveis. A variância experimental foi estimada pelo cálculo de repetição do ponto central no modelo como valor individual.

Após esse estudo a condição de quebra de emulsão adotada foi 10 mL de gasolina 2 mL de uma solução de ácido nítrico 5 % V/V com 12 g mL⁻¹ Triton X-100 em tubos Falcon[®] de vidro com capacidade de 15 mL. Logo após a formação das emulsões, o tubo foi transferido para um banho com temperatura controlada e mantido a 90 ± 2 °C, onde foi aquecido por 10 min, havendo então a separação das fases.

5. Resultados

5.1 Determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleos lubrificantes usados por GF AAS

5.1.1 Formação da microemulsão

Como reportado por Aucélio *et al.*²¹, vários autores têm proposto a emulsificação de óleos lubrificantes para análise. No entanto, as emulsões são instáveis e ocorre uma separação de fases em um curto período de tempo, necessitando agitação para manter a homogeneidade do sistema durante a análise.¹⁰⁸ A emulsificação é vista como uma alternativa interessante, devido à melhora no desempenho analítico das medidas. Suas propriedades se aproximam de uma solução aquosa, pois há uma dispersão da fase orgânica na solução aquosa.

Para obter este efeito, um agente emulsificante ou tensoativo como Triton X-100, nemol ou dodecilsulfato de sódio são utilizados.^{109,110} Outro fator importante é a adição de ácido nítrico às amostras para proporcionar uma maior estabilidade dos analitos no meio emulsionado, impossibilitando a interconversão de espécies possibilitando o uso de padrões aquosos para a calibração. Saba *et al.*¹¹¹ desenvolveram uma emulsão do tipo água em óleo (w/o) para determinar Mo em óleos lubrificantes usados, adicionando-se uma mistura de HF/HNO₃ à amostra para dissolver possíveis particulados, diluindo posteriormente com metil-isobutil-cetona. Carballo *et al.*¹¹² propuseram uma emulsão do tipo óleo em água (o/w) para determinar Ni, V e Co em óleos combustíveis e lubrificantes usados utilizando HNO₃, xileno e Triton X-100.

As emulsões também podem ser preparadas utilizando um tensoativo e um co-tensoativo, parcialmente solúvel na fase orgânica e fase aquosa, obtendo-se neste caso uma microemulsão. Esta possui um comportamento mais próximo de uma solução aquosa, sendo termodinamicamente estável, facilitando a otimização dos parâmetros instrumentais de análise.

Vários trabalhos relatam a utilização de *n*-propanol como co-tensoativo^{108,104} Zmozinski *et al.*¹⁰⁵ desenvolveram um método para determinação de Ca, Mg e Zn em óleos lubrificantes novos por F AAS, onde as amostras foram diluídas com uma pequena quantidade de querosene, *n*-propanol e água para formar uma solução de três componentes. Aucélio *et al.*¹⁰⁸ desenvolveram uma microemulsão do tipo óleo em água (o/w), utilizando HNO₃, xileno e Triton X-100 para a determinação de Sb e Sn em óleos lubrificantes usados por GF AAS. Os autores relatam que a microemulsão ficou estável por um tempo superior a 30 minutos em soluções contendo mais que 2% em volume de surfactante.

Neste trabalho foram realizados alguns testes com amostras de óleo lubrificante usado, até a formação de um sistema homogêneo, e transparente (microemulsão). Esse método de preparo de amostra foi utilizado como meio analítico na determinação de Fe, Cr e Cu em óleo lubrificante usado. Foram investigados diferentes tipos de solventes: etanol, isopentanol, xileno e *n*-butanol. Os surfactantes dodecil sulfato de sódio e Triton X-100 foram também testados na faixa de 0,1 a 1,0 g. Misturas de água (máximo de 10% w/w) resultaram em uma emulsão, facilmente desestabilizada, ou seja, ocorria separação de fases em um curto período de tempo.

Para a formação do sistema homogêneo foi necessário o uso de pequena quantidade de querosene de aviação (para reduzir a viscosidade do óleo lubrificante), Triton X-100 (diminui a tensão interfacial entre a fase aquosa e orgânica permitindo a interação entre substâncias imiscíveis), ácido nítrico concentrado (estabiliza o analito e auxilia na dissolução dos particulados presentes na amostra) e *n*-propanol (co-surfactante), esse último foi utilizado, devido a sua solubilidade em água ser de 100%.¹¹³ A fim de investigar a possibilidade de utilizar querosene de aviação comercial, foi verificada possíveis contaminações (presença de teores dos analitos investigados) que este reagente poderia apresentar. Os resultados obtidos demonstraram que este não apresentava contaminação, podendo ser utilizado ao longo deste trabalho.

Com o objetivo de obter a região de um sistema homogêneo e estável, foi construído um diagrama de fases pseudo-ternário (Figura 3). A construção do diagrama de fases foi realizada utilizando a amostra de óleo lubrificante usado M-03. O diagrama de fases foi construído através da execução dos seguintes passos: primeiramente prepara-se uma solução de proporção fixa (1:17 em massa) de óleo lubrificante/querosene (OQ). Uma segunda solução, também de proporção fixa (1:11 em massa) de Triton X-100 e *n*-propanol (TP). Estas misturas serão tratadas como se fosse apenas um componente no diagrama. O terceiro componente do sistema é o ácido nítrico concentrado.

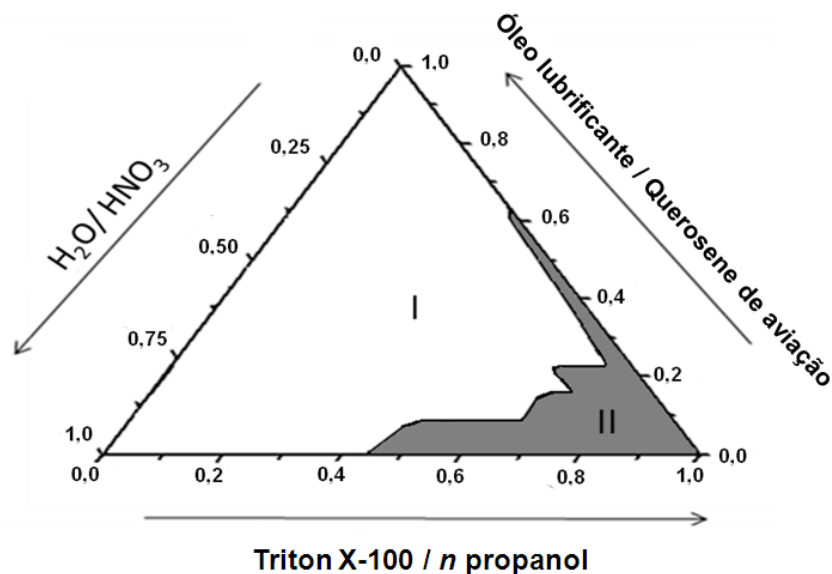


Figura 3. Diagrama pseudo-ternário contendo: HNO₃ 14 mol L⁻¹ e as proporções de Triton X-100/*n*-propanol (1:11 m/m) e óleo lubrificante /querosene (1:17 m/m) misturados a 25°C. Região I: emulsão; Região II: microemulsão.

O gráfico obtido (Figura 3) é denominado pseudo-ternário por possuir, na verdade, cinco componentes (óleo lubrificante, querosene de aviação, Triton X-100, *n*-propanol e ácido nítrico) e não três. Os eixos representam os percentuais mássicos de cada componente. Qualquer ponto neste diagrama deve ter a soma total das percentagens igual a 100%. No segundo passo, plota-se os pontos no interior do triângulo da seguinte maneira: fixa-se a quantidade de um componente e varia-se a dos outros dois (as variações foram de 5% para cada componente). Por exemplo, fixou-se a fração mássica de HNO₃ em 10% e variou-se a dos outros dois componentes. O procedimento termina quando todo interior do diagrama estiver plotado. Cada ponto representa uma mistura e, portanto, deve ter a sua característica física (mistura emulsificada ou microemulsificada) identificada para posterior delimitação das diferentes regiões.

Na Figura 3 observam-se duas regiões distintas: a região I (emulsão) e a região II (microemulsão). A composição da microemulsão utilizada nesse trabalho foi de: 0,15 g de óleo lubrificante usado, 2,5 g de querosene de aviação, 0,4 g de Triton X-100, 0,3 g de HNO₃ 14 mol L⁻¹ e 4,5 g de *n*-propanol. Essa composição foi escolhida, pois nessas condições, mesmo que ocorram pequenas variações na composição do sistema, este não sofrerá desestabilização. A quantidade de óleo lubrificante utilizada foi pequena devido aos altos teores dos analitos presentes nas amostras.

A estabilidade das microemulsões variou de acordo com as características da amostra tais como: a quantidade de quilômetros que este óleo foi usado, o tipo de veículo e motor. Diferentes tipos de óleos lubrificantes foram analisados neste trabalho e para alguns deles, a microemulsão manteve-se estável por um período de 120 horas. Neste trabalho, não se investigou sistematicamente o comportamento da microemulsão de acordo com as características de cada amostra, mas para todas as amostras utilizadas no estudo, a estabilidade foi observada por um período de pelo menos 48 horas. Após esse período a formação de pequenas partículas foram evidenciadas. No entanto, não foi observada nenhuma separação de fases pelo menos durante o período de seis meses. O tempo necessário para a preparação das microemulsões envolvendo todas as etapas foi de 15 minutos. Outro fator importante é que o método não faz uso de solventes carcinogênicos tais como: xileno, tolueno, metil isobutilcetona e hexano.

Comparando o método proposto com aqueles da Tabela I, observa-se que a estabilidade da microemulsão relatada por Zmozinski *et al.*¹⁰⁵ é muito maior que a dos outros trabalhos mencionados. Isso se deve ao fato de ser o único trabalho onde foram analisados somente óleos lubrificantes novos, ou seja, uma amostra menos complexa. Por outro lado, o método relatado por Burguera *et al.*⁹⁷ é muito mais rápido, mas requer um sistema de injeção em fluxo acoplado a GF AAS para formação da microemulsão.

5.1.2 Otimização do programa de temperatura

O programa de temperatura do forno de grafite foi otimizado para a determinação de Fe, Cu e Cr em amostras de óleo lubrificante usado utilizando microemulsão como preparo de amostra. Para a otimização para Fe e Cr foi utilizada a amostra M-02 e para Cu a amostra M-01. Foram utilizadas amostras diferentes, devido a amostra M-02 apresentar um teor de Cu muito elevado. Para os três metais determinados foram utilizados padrões inorgânicos e amostras de óleo lubrificante usado em meio microemulsionado. Foi utilizado um volume de 10 µL de padrão e amostra os quais foram introduzidos no tubo de grafite com o auxílio de um amostrador automático. O programa de temperatura está descrito na Tabela VII. Foram utilizadas duas temperaturas de secagem. Isso se fez necessário para que houvesse um aquecimento mais homogêneo, evitando assim a projeção das amostras microemulsionadas.

Devido à alta concentração de Fe nas amostras, foi utilizada a linha analítica de 302,08 nm que apresenta 27% de sensibilidade. Também houve a necessidade do emprego de gás

argônio com fluxo de 1L min^{-1} durante a etapa de atomização com o objetivo de “diluir” a nuvem atômica, reduzindo assim a sensibilidade. Não foi necessário o uso de modificador químico para os elementos Cr, Cu e Fe. Essa constatação foi possível, devido a realização de testes com modificador para os três elementos e não se observando nenhuma alteração na temperatura de pirólise. Deve-se salientar que o uso de modificadores químicos é mais dirigido para elementos voláteis e a sua utilização para os elementos Fe, Cr e Cu não se torna necessária pelo fato de que esses elementos apresentam comportamento termicamente estável, apresentando temperaturas de pirólise bastante elevadas.

Para todos os analitos investigados constatou-se que a temperatura ideal de pirólise é de 1300°C , como pode ser visualizado na Figura 4, sendo esta utilizada em todas as investigações futuras.

Perfis de absorvância e absorção do sinal de fundo também foram considerados na otimização das condições do programa de temperatura para Fe, Cr e Cu (Figura 5).

Observa-se através da Figura 5 que há uma similaridade no formato do pico das amostras e do padrão aquoso para os três elementos avaliados. As temperaturas de atomização de 2300°C para Fe, 2500°C para Cr e 2100°C para Cu foram escolhidas baseando-se na sensibilidade e no formato do sinal analítico.

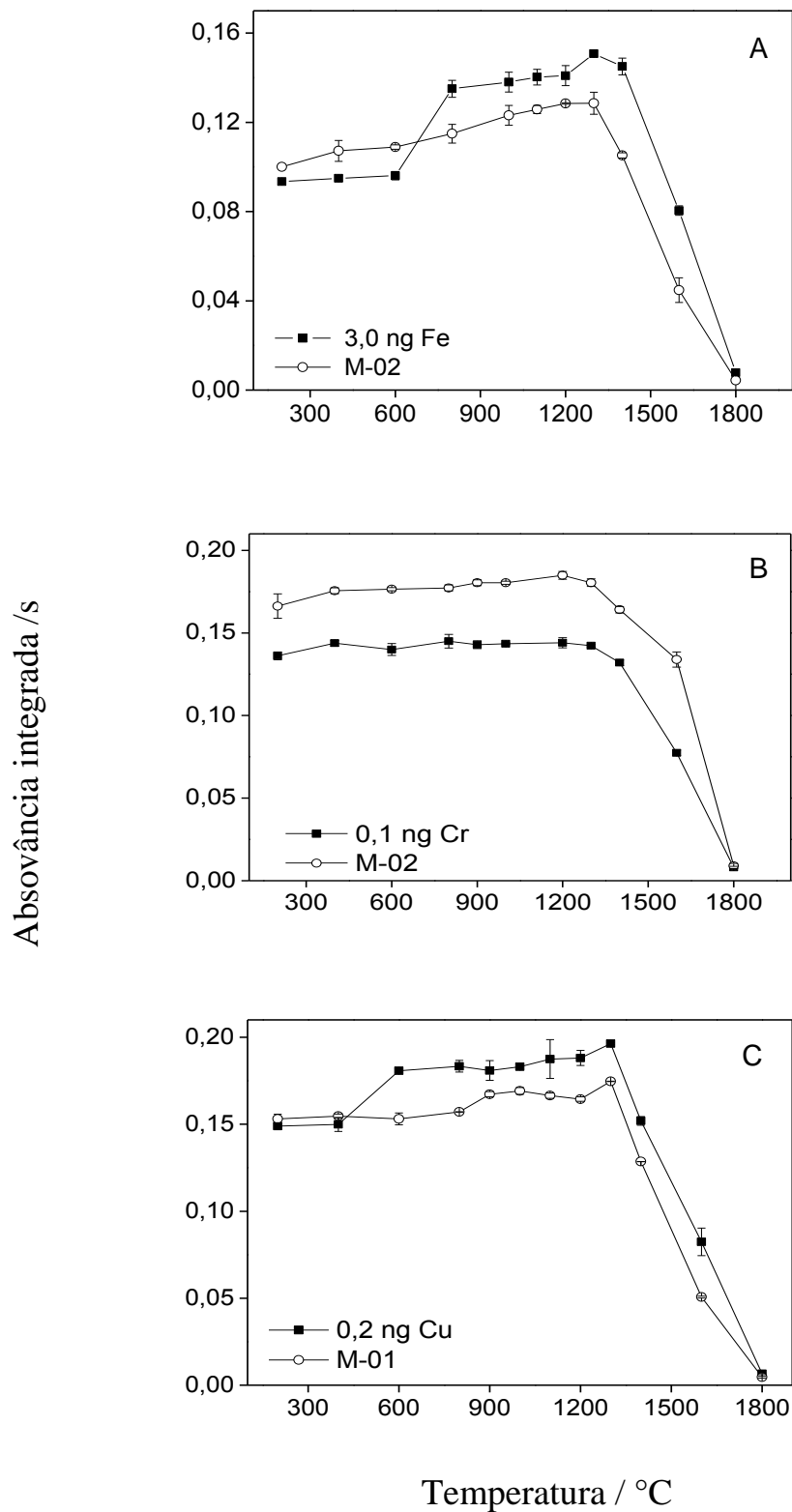


Figura 4. Curvas de pirólise em ET AAS em padrão inorgânico -■- para Fe, Cr e Cu; amostras -○- M-02 para Fe, Cr e M-01 para Cu com temperaturas de atomização para Fe $T_a = 2300\text{ °C}$ Cr, $T_a = 2500\text{ °C}$ e Cu $T_a = 2100\text{ °C}$. As barras de erro referem-se ao desvio padrão de 3 medições consecutivas dos padrões inorgânicos e das amostras.

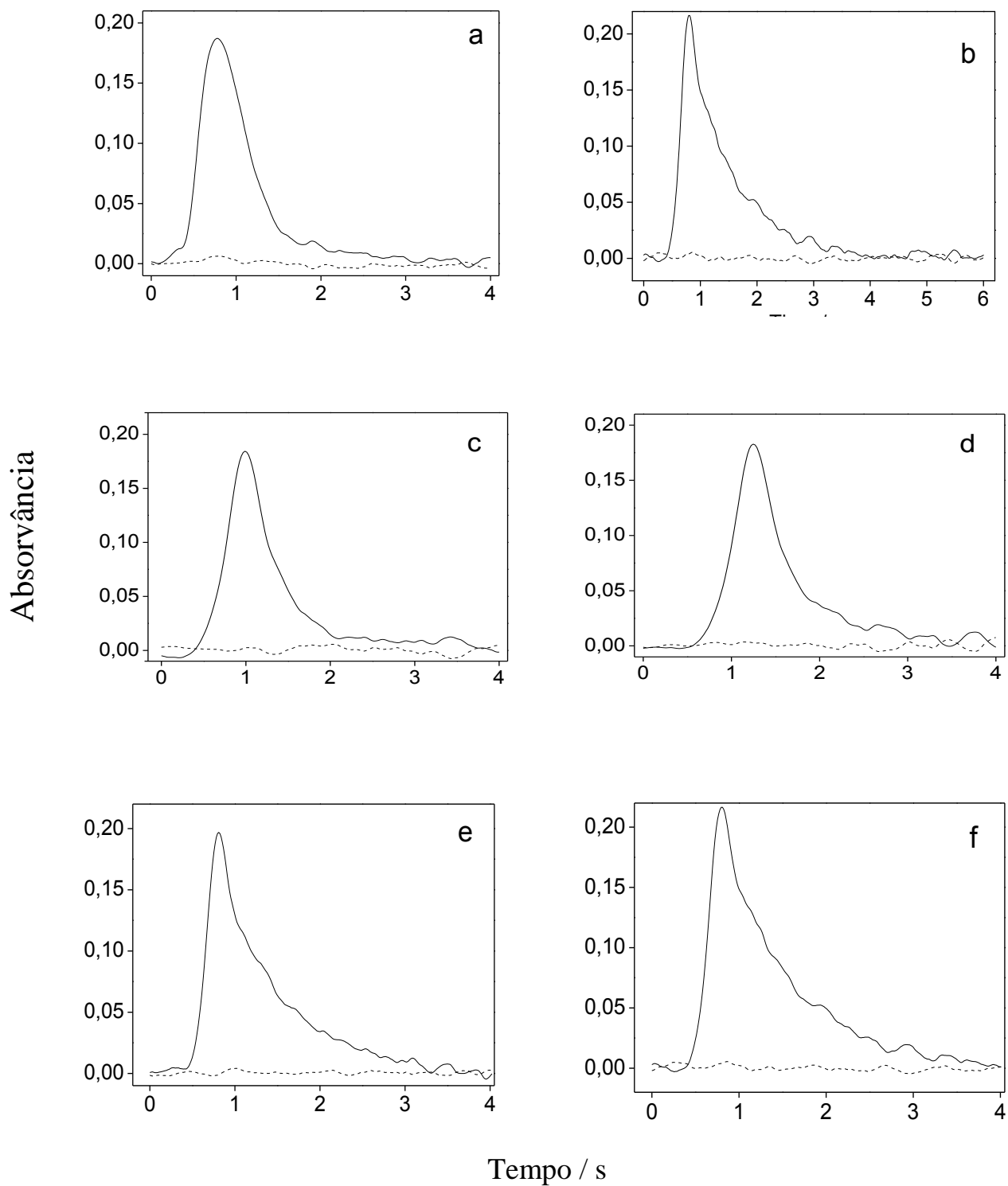


Figura 5. Perfis de Absorvância para Fe a) 3ng de Fe, b) Amostra M-02 $T_a= 2300^\circ\text{C}$, Cr C) 0,1 ng de Cr, D) Amostra M-02, $T_a= 2500^\circ\text{C}$ e Cu E) 0,2 ng de Cu, F) Amostra M-01, $T_a= 2100^\circ\text{C}$.

5.1.3 Estudos de estabilidade

Em procedimentos de rotina, é essencial que as amostras e os padrões de calibração permaneçam estáveis por pelo menos algumas horas para que a análise possa ser efetuada com exatidão. Assim, foram realizados ensaios de estabilidade dos analitos na microemulsão utilizando padrões inorgânicos aquosos e amostras de óleos lubrificantes usados em microemulsão. As amostras e os padrões foram monitorados por um período de cinco dias conforme demonstrado na Figura 6.

É possível observar que para os 3 analitos investigados, o sinal de absorvância utilizando padrão inorgânico em meio microemulsionado, permaneceu constante até o quarto dia de análise. Os sinais de absorvância das amostras M-01 e M-03 permaneceram praticamente constantes num período de três dias para todos os analitos. Para o Fe, o sinal de absorvância da amostra M-02 diminuiu 17% no terceiro dia e a amostra M-04 diminuiu 81% no segundo dia. Em relação ao Cu, a amostra M-04 diminuiu 57 % no terceiro dia. Isso pode ter sido ocasionado devido ao grande volume de particulados que as mesmas apresentaram em sua constituição. Mesmo assim, a estabilidade de um dia pode ser considerada um tempo adequado para a realização das análises.

A estabilidade encontrada neste método está associada ao uso do ácido nítrico. Isto, somado ao fato de se utilizar padrões inorgânicos aquosos para calibração, faz deste modo de preparação de amostra um método de preparo de amostra mais adequado para aplicações de rotina.

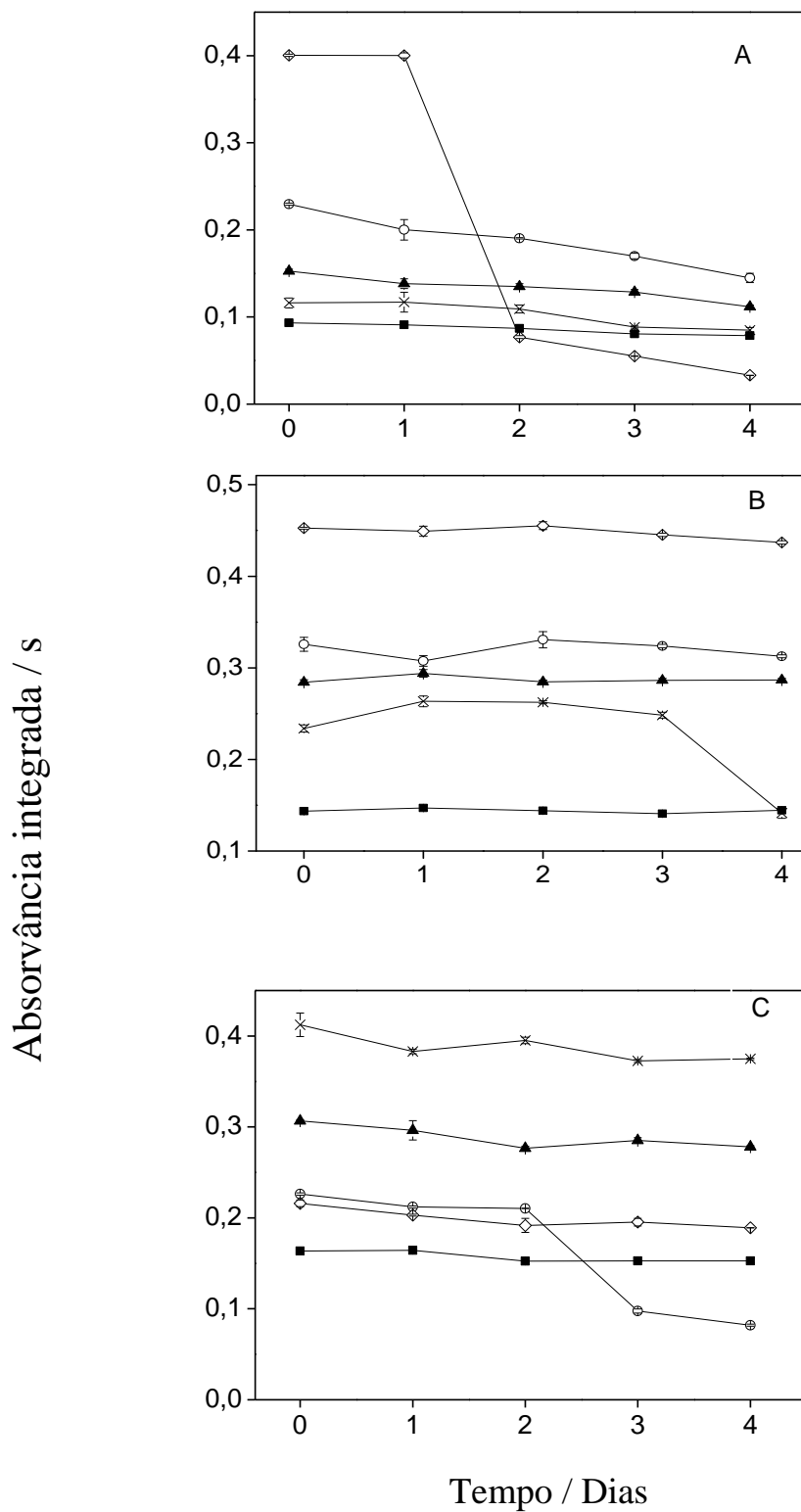


Figura 6. Estabilidade do sinal de A) Fe, B) Cr e C) Cu em dias nas amostras de óleo lubrificante usado -x- M-01(óleo usado de motores de caminhão); -o- M-02 (óleo usado de motores de motocicleta); -▲- M-03(óleo usado de motores de automóvel); -◇- M-04(óleo usado de motores de ônibus) e em padrão inorgânico microemulsionado. -■- 3ng de Fe, 0,1ng de Cr, 0,2 ng de Cu

5.1.4 Parâmetros de mérito

Os seguintes parâmetros de mérito foram determinados para a avaliação do método proposto: Massa característica (m_o), limite de detecção (LD), limite de quantificação (LQ).

O limite de detecção é a quantidade mínima detectável, com uma dada incerteza analítica.⁸⁵ O limite de detecção (LD) é normalmente determinado através de dez medidas do branco da amostra (mesmo branco da curva de calibração), conforme a equação 1.^{Error!}
Bookmark not defined.

$$LD = 3 * \sigma / s \text{ (eq. 1)}$$

Onde σ é o desvio padrão ($n=10$) e s é inclinação da curva de calibração O limite de quantificação é a menor concentração do analito que pode ser quantificado com exatidão e precisão aceitável. O LD é calculado pela seguinte equação:

$$LQ = 10 * \sigma / s \text{ (eq. 2)}$$

A massa característica (m_o) é definida como a massa de analito correspondente a uma absorvância integrada de 0,0044 s.⁸⁵ Após a otimização das condições instrumentais, foram construídas curvas de calibração utilizando padrões inorgânicos em meio aquoso e padrões inorgânicos em meio microemulsionado conforme descrito no item 3.4.1.1. Na tabela VII estão demonstrados os parâmetros de mérito para determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleo lubrificante usado utilizando a técnica de GF AAS.

Para calcular o LD e LQ, utilizaram-se soluções de microemulsão sem analitos. Uma solução contendo massa de 0,15 g de óleo mineral, 2,5 g de querosene de aviação, 0,3 g de HNO₃ concentrado e o volume completado a 10 mL de *n*-propanol foi utilizado como branco. Para estimar os LDs e LQs para o método proposto, considerou-se a massa utilizada no preparo da amostra (0,15 g) e volume final da microemulsão (10 mL). Observando-se os dados da Tabela XII, constata-se que os valores de sensibilidade obtidos utilizando padrão inorgânico em meio microemulsionado e utilizando somente padrão aquoso foram semelhantes, sendo assim, foi preferível utilizar somente padrão em meio aquoso para calibração.

Tabela XII. Parâmetros de mérito para Fe, Cr e Cu utilizando padrão aquoso e microemulsão por GF AAS

Parâmetros	Fe	Cr	Cu
Regressão linear padrão aquoso	$A_{int}=0,02415m(ng)+0,02165$	$A_{int}=1,47984m(ng)+0,0174$	$A_{int}=0,68384m(ng)+0,00614$
Coefficiente de correlação linear padrão aquoso	0,9937	0,9989	0,9948
Regressão linear em microemulsão	$A_{int}=0,02428m(ng)+0,01715$	$A_{int}=1,35590m(ng)+0,01340$	$A_{int}=0,71488m(ng)+0,00726$
Coefficiente de correlação linear Microemulsão	0,9922	0,9997	0,9938
Massa característica (pg)	150	3	6
LD ^(a) (n=10) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,28	0,01	0,03
LQ ^(a) (n=10) ($\mu\text{g L}^{-1}$)	0,93	0,02	0,09
LD ^(b) (n=10) (mg kg^{-1})	1,85	0,04	0,2
LQ ^(b) (n=10) (mg kg^{-1})	6,18	0,12	0,6

(a) LD e LQ intrumental; (b) LD e LQ do método

Os valores de massa característica, LD e LQ são inferiores aos valores reportados na literatura para Cr e Cu.¹¹⁰ Para Fe, o valor apresentado pela massa característica usando a linha com 27% de sensibilidade e fluxo de gás foi aproximadamente 12 vezes superior comparado com a sua linha principal.⁸⁵ O desvio padrão relativo do método (RSD%, n = 6) foi considerado baixo (até 5%) para todos os elementos e as amostras. Para todos os elementos investigados o tempo de vida útil do forno foi de em média 450 queimas.

5.1.5 Determinação de Fe, Cr e Cu em material de referência certificado NIST (SRM 1084^a) e em amostras de óleo lubrificante usado

A exatidão do método proposto foi avaliada utilizando material de referência certificado NIST (SRM 1084^a) e decomposição ácida. O CRM foi analisado utilizando microemulsão como método de preparo de amostra e os resultados encontrados estão descritos na Tabela XIII. A incerteza é apresentada como \pm desvio padrão. Os resultados exibidos nesta tabela foram obtidos através da média das triplicatas.

Foi aplicado o teste *t*-Student aos dados da Tabela XIII, comprovando que os resultados obtidos para os 3 analitos não apresentam diferença significativa a um nível de 95% de confiança.

Tabela XIII. Valores da concentração de Fe, Cr e Cu para o material de referência certificado SRM 1084^a

Analito	Valor certificado (mg kg ⁻¹ ; média \pm SD)	Valor encontrado (mg kg ⁻¹ ; média \pm SD, n=3)
Fe	98,9 \pm 1,4	99,7 \pm 2,9
Cr	98,3 \pm 0,8	99,6 \pm 2,6
Cu	100,0 \pm 1,9	103,8 \pm 4,9

Para a avaliação da exatidão do método também foi utilizado o método de decomposição ácida.

Na tabela XIV são mostrados os valores das concentrações obtidas pelo método proposto e pelo método de referência baseado em decomposição ácida¹¹⁴ para as diferentes amostras de óleos lubrificantes usados. Os resultados exibidos nesta tabela foram obtidos através da média das triplicatas. Conforme foi observado, os valores não diferiram significativamente entre a decomposição ácida e o método proposto de acordo com o teste estatístico (*t* –Student) pareado aplicado para o conjunto de dados dos resultados obtidos. Os valores calculados *t* obtido foram 1,323; 0,667 e 0,115 para o Fe, Cu e Cr, respectivamente, as quais foram menores do que o *t*-crítico obtido para todos elementos (4,302) a um nível de 95% e o desvio padrão relativo apresentados pelo método (RSD %) (n=3) foram satisfatórios.

Tabela XIV: Resultados de concentração obtida para Fe, Cr e Cu em óleos lubrificantes usados por GF AAS

Amostras	Concentração de Fe		Concentração de Cr		Concentração de Cu	
	(mg Kg ⁻¹)(média ± SD, n=3)		(mg Kg ⁻¹)(média ± SD, n=3)		(mg Kg ⁻¹) (média ± SD, n=3)	
	ME	DA	ME	DA	ME	DA
M-01	23,0 ± 1,0	23,7 ± 3,7	1,02 ± 0,04	0,99 ± 0,08	4,63 ± 0,01	4,52 ± 0,11
M-02	86,0 ± 3,9	87,7 ± 4,2	2,82 ± 0,08	2,76 ± 0,06	11,54 ± 0,59	12,80 ± 0,82
M-03	59,3 ± 1,6	-	1,41 ± 0,06	-	5,75 ± 0,06	-
M-04	460,3 ± 7,8	472,5 ± 29,1	8,46 ± 0,30	8,88 ± 0,37	22,82 ± 0,85	21,89 ± 0,38

ME = Microemulsão DA= Digestão ácida

As amostras apresentaram teores de Fe superiores (Tabela XIV) aos encontrados na literatura por Salvador *et al.*¹¹⁵ e Gonçalves *et al.*¹¹⁶ Para Cr, os valores encontrados neste trabalho foram similares aos reportados por Gonçalves *et al.*¹¹⁴ e por Fischer *et al.*¹¹⁷. Os resultados desta análise demonstraram possível desgaste no sistema de resfriamento do motor, já que o Cr está diretamente associado a esse no sistema automotivo.¹¹⁵ Já os valores quantificados para Cu são semelhantes aos encontrados por Carballo *et al.*¹¹⁰

A presença desses metais em óleo lubrificantes usados é associada ao tipo de motor, sendo que seu conteúdo varia com o número de quilômetros rodados e o ano de fabricação do carro. Esta informação não estava disponível para as amostras analisadas neste trabalho, mas a amostra M-04 proveniente do veículo ônibus apresentava visualmente maior presença de partículas, indicando que este foi o mais utilizado. Confirmando essa informação, esta amostra apresentou maior teor de metais. É importante ressaltar que não há legislação no Brasil onde sejam estipulados valores máximos e mínimos para as concentrações de metais em óleo lubrificantes usados.¹¹⁸

5.2 Determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em álcool etanol combustível e quantificação (HR-CS F AAS)

5.2.1 Otimização dos parâmetros instrumentais

A otimização das condições experimentais do equipamento foi realizada com uma amostra enriquecida com padrão aquoso de cada analito.

O ajuste da taxa de aspiração foi realizado manualmente, observando-se a intensidade do sinal analítico de um elemento por vez. A taxa de aspiração foi ajustada em aproximadamente $3,6 \text{ mL min}^{-1}$ sendo esta definida como a taxa para todos os analitos investigados. É importante ressaltar que esta foi uma condição compromisso, pois para Pb a taxa foi de $3,8 \text{ mL min}^{-1}$ e para Ni a taxa de aspiração foi de $3,4 \text{ mL min}^{-1}$. O software realiza a otimização das condições de operação do equipamento automaticamente, variando a vazão de acetileno e altura do queimador para cada analito. As condições para experimentos futuros foram as que apresentaram maior sinal analítico para cada elemento.

Para os elementos Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn foram utilizadas linhas mais sensíveis, já que através de algumas análises iniciais, estes metais foram encontrados em baixa concentração nas amostras. Já para Na foram utilizadas duas linhas: a linha principal com 100% de sensibilidade com comprimento de onda de $588,995 \text{ nm}$ para as amostras que apresentavam baixo teor de sódio e uma linha menos sensível com comprimento de onda de $589,592 \text{ nm}$ com 50% de sensibilidade para amostras que apresentavam alto teor deste analito.

5.2.2 Testes com supressor de ionização

Sabe-se que a temperatura da chama afeta diretamente o equilíbrio de ionização de elementos que possuem baixa energia de ionização, como no caso do Na, influenciando assim a sensibilidade.¹¹⁹ Além disso, a presença de etanol pode aumentar mais ainda a temperatura da chama. A presença de um supressor de ionização adequado poderia diminuir esse efeito.

No presente trabalho, o Cs foi considerado como supressor de ionização, pois apresenta baixa energia de ionização de $(3,9 \text{ eV})$. Isso faz com que a quantidade de elétrons na chama aumente, evitando que outros elementos sejam ionizados.

Assim, o Cs foi adicionado tanto a uma amostra e um branco. A quantidade a ser adicionado deste elemento foi investigada para todos os analitos, por se tratar de uma análise multielementar. A absorvância de cada analito foi avaliada para concentrações de 50, 500, 1000, 1500, 2000 mg L^{-1} de Cs. Os resultados estão apresentados na figura 7. Os elementos Fe, Cu, Mn, Co, Ni, Cd, Pb e Zn foram avaliados e como esperado não sofreram influência pela variação na concentração de Cs mantendo uma variação do sinal analítico menor que 5% para o RSD.

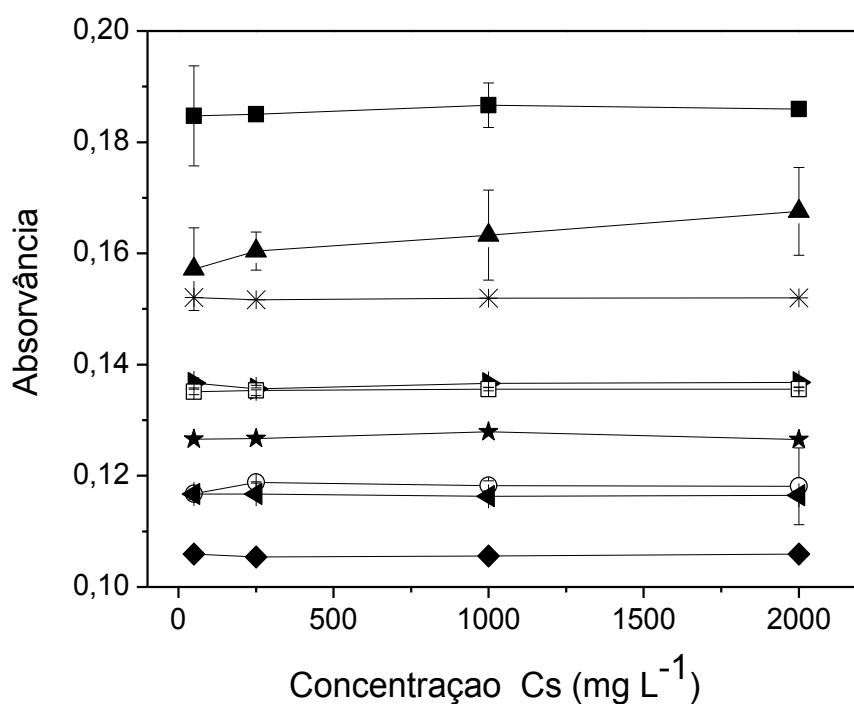


Figura 7. Influência do Césio no sinal de absorvância na amostra EF -01 (-■-) 1,0 mg L⁻¹ Cu; (-○-) 1,8 mg L⁻¹ Fe; (-▲-) 0,08 mg L⁻¹ Na ; (-◆-) 0,6 mg L⁻¹ Mn; (-★-) 2,0 mg L⁻¹ Ni; (-□-) 1,5 mg L⁻¹ Co; (-*) 0,4 mg L⁻¹ Zn; (-◄-) 0,5 mg L⁻¹ Cd; (-►-) 3,5 mg L⁻¹ Pb.

No caso do Na, mesmo com a utilização do supressor de ionização houve um aumento de aproximadamente 7% nos sinais de absorvância, o que está de acordo com a literatura, que diz que em chama ar-acetileno, Na pode ser ionizado cerca de 9%. Para os demais elementos sua variação foi menor que 5%.¹¹⁷

A ionização do Na pode ter sido inferior ao esperado devido ao aumento da quantidade de amostra e ao efeito do solvente na nebulização que levam ao aumento de átomos de Na, na chama, reduzindo o grau de ionização, em comparação com uma solução aquosa.¹¹⁷

Como não houve influência significativa nos resultados das determinações e seu uso acarretaria em aumento considerável no custo da análise, não se utilizou o supressor de ionização.

5.2.2 Parâmetros de mérito

Depois de concluídas as etapas de otimização, definidas as condições instrumentais e operacionais do equipamento e estabelecidas às condições para cada analito, foram construídas as curvas calibração para cada elemento utilizando padrões inorgânicos diluídos em álcool etanol livre de metais, para as quais foram determinadas as equações de regressão linear, concentração característica e coeficiente de correlação, para o método proposto e, para fins comparativos, de acordo com as normas NBR 11331 e NBR 10422.

A concentração característica C_0 é a concentração do analito correspondente a uma dada absorvância integrada de 0,0044 (1% de absorção). A C_0 foi calculada proporcionalmente utilizando padrões da curva de calibração.⁸⁵ Os LDs e LQs foram calculados como descritos anteriormente (item 5.1.4), salientando que neste caso o LD e LQ do método são o mesmo que o instrumental, uma vez que a amostra é analisada diretamente, sem diluição.

Ensaio de recuperação foram realizados pela adição de padrões aquosos em amostras de AEC, escolhidas aleatoriamente.

As curvas de calibração foram estabelecidas usando um branco e quatro soluções padrão nas faixas de concentração demonstradas na tabela X. Os resultados foram expresso em mg Kg^{-1} conforme as norma NBR 11331 e NBR 10422. Os parâmetros de mérito encontrados para as curvas de calibração obtidas com padrões inorgânicos estão apresentados nas tabelas XV, XVI e XVII

Tabela XV. Parâmetros de mérito obtidos para a determinação de Cu e Fe pela Norma NBR 11331 (LS F AAS) e pelo método proposto (HR-CS F AAS).

Analito	Método	Regressão linear	R	C_0 (mg L^{-1})	LD (mg kg^{-1})	LQ (mg kg^{-1})
Cu	LS F AAS	$y = 0,2174x + 0,0035$	0,9944	0,02	0,01	0,02
	HR- CS AAS	$y = 0,2370x + 0,0008$	0,9992	0,02	0,001	0,003
Fe	LS F AAS	$y = 0,0835x + 0,0009$	0,9993	0,05	0,06	0,2
	HR- CS AAS	$y = 0,0818x + 0,0012$	0,9973	0,05	0,02	0,07

Tabela XVI. Parâmetros de mérito para Na utilizando norma NBR 1042 (fotometria de chama) e pelo método proposto (HR-CS AAS)

Analito	Método	Regressão linear	R	Co (mg L ⁻¹)	LD (mg kg ⁻¹)	L Q (mg kg ⁻¹)
Na	Fotometria	y = 0,2207x + 0,0003	0,9953	-	0,3	0,9
	HR- CS * F AAS	y = 0,1230x + 0,0178	0,9911	0,03	0,2	0,8
	HR- CS** F AAS	y = 0, 4277x+0,004	0,9954	0,008	0,1	0,3

* λ= 589,592 = 50% de sensibilidade ** λ= 588,995= 100 % de sensibilidade

Tabela XVII. Parâmetros de mérito para a determinação de Mn, Co, Ni, Cd, Pb, Zn por HR-CS –F AAS.

Analito	Regressão linear	R	Co (mg L ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	LD (mg kg ⁻¹)	L Q (mg L ⁻¹)	L Q (mg kg ⁻¹)
Mn	y = 0,2444x + 0,0089	0,9960	0,01	0,002	0,003	0,007	0,009
Co	y = 0,07902x - 0,0012	0,9966	0,06	0,017	0,020	0,055	0,068
Ni	y=0,04096x + 0,0048	0,9941	0,08	0,03	0,04	0,11	0,14
Cd	y = 0,3244x + 0,0086	0,9902	0,01	0,005	0,006	0,017	0,021
Pb	y = 0,04632x + 0,0034	0,9947	0,10	0,05	0,06	0,17	0,21
Zn	y = 0,4475x + 0,01454	0,9948	0,01	0,007	0,008	0,009	0,01

A partir dos dados demonstrados na tabela XV, XVI e XVII pode-se constatar por meio da comparação da regressão linear das curvas de obtidas para cada analito que o novo método apresenta valores semelhantes de sensibilidade ao empregados na norma NBR 11331 para Cu e Fe e NBR 10422 para Na, que pode ser avaliado através da sensibilidade obtida da regressão linear e também comprovado pelos resultados semelhantes de concentração característica no caso de Fe e Cu.

Para todos os analitos investigados, inclusive os que não apresentam teores limites estabelecidos em norma, como no caso os analitos descritos na tabela XVII, foram observados

que os valores de coeficientes de correlação foram próximos a 1,000, evidenciando uma boa linearidade. É também possível observar os LDs e LQs obtidos pelo novo método para determinação de Fe, Cu e Na, apresentaram valores melhores do que os encontrados pelo método adotado pelas normas, além de limites de quantificação inferiores aos limites máximos propostos pela legislação. As sensibilidades encontradas foram geralmente 20% mais elevadas do que as obtidas para soluções aquosas. Este aumento da sensibilidade pode ser explicado pelo aumento da quantidade de amostra e a melhor formação de aerossóis devido às características física de etanol e a pressão de vapor mais elevada em comparação com a solução aquosa.

Os valores de LD e LQ encontrados foram relativamente maiores para Cu, Fe, Pb, Cd, Co, Mn, Ni se comparados a outros trabalhos encontrados na literatura, como os reportados por Sant Pierre *et al.*¹²⁰ em AEC onde obteve os LDs de $0,6 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cu, $1,4 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,7 \mu\text{g L}^{-1}$ para Pb utilizando a técnica de GF AAS. Utilizando a técnica de ETV-ICP-MS, obteve os LD de $(0,07 \mu\text{g L}^{-1}, 0,002 \mu\text{g L}^{-1}, 0,025 \mu\text{g L}^{-1}$ e $0,026 \mu\text{g L}^{-1}$ para Cd, Co, Mn e Ni, respectivamente. A literatura não reporta estudos com os elementos Zn e Na, assim como não menciona o uso de linha 589,5 nm para Na.

Ainda que os valores de LD e LQ para Cu e Fe sejam superiores aos encontrados na literatura para outras técnicas, os mesmos podem ser considerados adequados para os fins que se destinam, já que os valores máximos recomendados pela legislação são superiores.⁶⁷

É importante destacar que comparando os valores de LDs obtidos no presente estudo para Cu, Fe e Na em relação aos valores apresentados utilizando as Normas NBR 11331 (LS F AAS) e NBR 1042 demonstraram que a técnica de HR-CS F AAS apresenta melhor sensibilidade que as técnicas de LS – F AAS e fotometria de chama. Isso ocorre como o esperado, pois a intensidade da fonte de emissão de radiação é constante, ou seja, não há perdas na razão sinal/ ruído.⁷⁵

Os desvios padrão relativos (RSD) foram em geral, inferiores a 3,0 % para todos os analitos. Foram analisados 35 amostras por hora, sendo considerados nove analitos e as medidas em triplicata.

5.2.3 Testes de Recuperação

A fim de avaliar o efeito da matriz e a exatidão do método proposto, além da comparação dos resultados obtidos pelo método proposto e pelos métodos comparativos NBR

11331 (LS FAAS) 21 e NBR 10422 (fotometria de chama) 22 ensaios de recuperação foram realizados pela adição de analito a algumas amostras de combustível etanol escolhidas aleatoriamente, obtidas a partir de diferentes estações de gás de Porto Alegre. Os valores de recuperação obtidos variaram entre 97% e 105% para todos os analitos sendo considerados satisfatórios, o que confirma a precisão do método proposto, e mostra que mesmo pode ser utilizado com sucesso em análises de rotina. Os resultados obtidos a partir dos testes de recuperação também confirmaram a ausência dos efeitos de matriz para todos os analitos investigados, revelando também que a pequena diferença no teor de água não influenciou no resultado analítico.

5.2.4 Determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em etanol combustível.

As concentrações encontradas do Cu, Fe e Na em cinco amostras de etanol combustível a partir de diferentes postos de gasolina das cidades de Porto Alegre e Pelotas, obtidas pelos métodos padrão e do método proposto são apresentados na Tabela XVIII. Em relação à determinação de Na, as amostras de EF-01, EF-02, EF-04 e EF-05 foram analisadas no comprimento de onda de 588,995 nm (sensibilidade de 100%), enquanto a amostra de EF-03 foi analisada no comprimento de onda de 589,592 nm (50% sensibilidade), devido à alta concentração de analito presente na amostra.

Tabela XVIII. Determinação de Cu, Fe e Na em etanol combustível por LS - FAAS, HR-CS FAAS e fotometria de chama.

Amostra	Concentração Cu (mg kg ⁻¹) (média ± Sd, n=3)		Concentração Fe (mg kg ⁻¹) (média ± Sd, n=3)		Concentração Na (mg kg ⁻¹) (media ± Sd, n=3)	
	LS - FAAS	HR-CS FAAS	LS - FAAS	HR-CS FAAS	Fotometria de chama	HR-CS FAAS
EF-01	0,03 ± 0,001	0,03 ± 0,001	< LD	< LD	< LD	< LD**
EF-02	0,09 ± 0,004	0,09 ± 0,001	< LD	< LD	< LD	< LD* *
EF-03	0,09 ± 0,003	0,09 ± 0,001	< LD	< LD	2,2 ± 0,2	2,2 ± 0,3*
EF-04	0,01 ± 0,004	0,01 ± 0,003	0,2 ± 0,003	0,2 ± 0,001	< LD	< LD**
EF-05	< LD	0,001	3,2 ± 0,12	3,1 ± 0,1	< LD	< LD**

$\lambda^* = 589,592 \text{ nm}$ $\lambda^{**} = 588,995 \text{ nm}$

O teste t de Student foi aplicado aos dados da Tabela XVII e os valores calculados t obtidos foi de 0,6 para o Na e variou de 0,3 a 3,5 para Cu e para o Fe de 0,2 -1,7, que foram menores do que o t-crítico obtido para todos os elementos ($t = 4,303$), indicando que os resultados para os dois métodos não foram significativamente diferentes ao nível de confiança de 95%. Os dados da Tabela XVIII mostraram que Cu foi encontrado em todas as amostras, e duas amostras apresentaram valores acima da concentração limite estabelecido pela legislação, que é de $0,07 \text{ mg kg}^{-1}$ Cu. Em relação aos valores encontrados na literatura,¹¹⁸ as concentrações de Cu em amostras de combustível de etanol foram encontradas variando $0,002$ - $0,014 \text{ mg L}^{-1}$, sendo semelhantes aos encontrados neste trabalho. Ferro foi encontrado em duas amostras (EF-04 e EF-05), mas as concentrações eram inferiores ao limite estabelecido pela legislação, que é de $5,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Sódio foi encontrado em apenas uma amostra e a concentração estava acima do limite estabelecido pela legislação brasileira, que é de $2,0 \text{ mg kg}^{-1}$. Para os outros elementos (Cd, Co, Mn, Ni, Pb e Zn) os únicos encontrados em concentrações acima do limite de detecção nas amostras analisadas foram: Co nas amostras EF-01, EF-03 e EF-05 ($0,02$, $0,03$ e $0,02 \text{ mg kg}^{-1}$, respectivamente), e Zn na amostra EF-02 ($0,09 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$).

Os resultados obtidos em geral foram satisfatórios e mostraram que o método proposto é apropriado para esta aplicação e fornece resultados precisos. As análises foram simples e rápidas e nenhuma etapa de preparo de amostra foi necessária.

5.3. Determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra por HR-CS F AAS.

5.3.1 Determinação do conteúdo de etanol anidro na gasolina

Antes da etapa de otimização dos parâmetros instrumentais, foi realizada a verificação do conteúdo de etanol anidro nas amostras de gasolina provenientes do Brasil e do Paraguai, através da adição de NaCl 10%,^{121,122} sendo verificado que o percentual nas amostras do Brasil oscilou entre (24,8% a 25%) e nas amostras obtidas no Paraguai obteve-se o valor de 25% do conteúdo de etanol anidro em todas as amostras. Os valores foram concordantes com as normas vigentes nos dois países na época da coleta.^{123,124} É importante ressaltar que a partir de abril de 2015, tornou-se obrigatório a adição de 27% de etanol anidro à gasolina brasileira.⁶⁷

5.3.2 Otimização dos parâmetros instrumentais

Para os elementos Cu, Fe e Pb foram usados as linhas com 100% de sensibilidade.

A otimização das condições experimentais do equipamento foi realizada com a fase aquosa extraída de uma amostra livre de metais, enriquecida com padrões de cada analito, conforme descrito no item 4.4.2.4.

O ajuste da taxa de aspiração foi realizado manualmente, observando-se a intensidade do sinal analítico de um elemento por vez. A taxa de aspiração foi ajustada em aproximadamente 3,4 mL min⁻¹ sendo esta definida como a taxa para todos os analitos do estudo. É importante ressaltar que esta foi uma condição compromisso, pois para Cu a taxa foi de 3,5 mL min⁻¹ e para os demais a taxa de aspiração foi de 3,4 mL min⁻¹. O software realiza a otimização das condições de operação do equipamento, automaticamente variando a vazão de acetileno e altura do queimador. As condições para experimentos futuros foram as que apresentaram maior sinal analítico para cada elemento.

5.3.3 Otimização multivariada da extração induzida por quebra de emulsão

O design Doehlert é facilmente aplicável à otimização de variáveis requerendo um número menor de experimentos.¹²⁵ Basicamente, este processo de otimização envolve três etapas principais: realizar experimentos planejados estatisticamente, estimando os coeficientes de um modelo matemático; prever a resposta; verificar a adequação do modelo.

No presente estudo, três variáveis foram selecionadas (concentração do agente emulsionante, concentração de ácido nítrico e temperatura) para a elaboração da otimização multivariada, sendo que o agente emulsionante utilizado foi o Triton X-100. As faixas testadas foram: de 3 à 13 g mL⁻¹ (Triton-X 100); 5 à 15 % v/v (HNO₃); 70 à 90 °C (temperatura).

Foi considerada como resposta, a relação entre absorvância e o tempo necessário para a quebra de emulsão, uma vez que o principal objetivo da otimização do processo era conseguir nos ensaios a maior resposta e velocidade analítica. Todos os experimentos realizados no processo de otimização utilizaram a amostra GB1 foi fortificada com 1,0 mg L⁻¹ de Cu, 1,8 mg L⁻¹ de Fe e 3,5 mg L⁻¹ de Pb padrão organometálico.

Na tabela XIX é demonstrado os experimentos numerados e as respostas obtidas para cada experimento. Quinze experimentos foram executados para o planejamento e realizados em uma ordem aleatória para evitar qualquer tendência nas medições. Os dados foram modelados utilizando a planilha Doehlert desenvolvida por Teófilo e Ferreira,¹²⁵ visando determinar o efeito de cada uma das variáveis nas respostas. Os valores das variáveis empregadas foram codificados para eliminar o efeito de diferentes magnitudes sobre a avaliação.

Tabela XIX. Resultados obtidos com aplicação do design Doehlert

Experimento	Triton X-100		HNO ₃ (% v/v)		Temperatura °C		Tempo	Absorvância		
								Cu (média)	Fe (média)	Pb (média)
1	8,0	(0)	10,0	(0)	90,0	(1)	12	0,1079	0,1062	0,1065
2	8,0	(0)	14,3	(0,866)	85,0	(0,5)	12	0,1075	0,1058	0,1060
3	12,09	(0,817)	11,4	(0,289)	85,0	(0,5)	15	0,1073	0,1055	0,1061
4	8,0	(0)	10,0	(0)	70,0	(-1)	15	0,1070	0,1054	0,1062
5	8,0	(0)	5,7	(-0,866)	75,0	(-0,5)	10	0,1137	0,1087	0,1094
6	3,92	(-0,817)	8,6	(-0,289)	75,0	(-0,5)	15	0,1098	0,1073	0,1019
7	8,0	(0)	5,7	(-0,866)	85,0	(0,5)	15	0,1013	0,1074	0,1080
8	3,92	(-0,817)	8,6	(-0,289)	85,0	(0,5)	15	0,1091	0,1065	0,1070
9	8,0	(0)	14,3	(0,866)	75,0	(-0,5)	15	0,1029	0,1075	0,1076
10	3,92	(-0,817)	12,9	(0,577)	80,0	(0)	15	0,1074	0,1048	0,1056
11	12,09	(0,817)	11,4	(0,289)	75,0	(-0,5)	15	0,1085	0,1063	0,1066
12	12,09	(0,817)	7,1	(-0,577)	80,0	(0)	15	0,1063	0,1058	0,1063
13	8,0	(0)	10,0	(0)	80,0	(0)	10	0,1076	0,1058	0,1062
14	8,0	(0)	10,0	(0)	80,0	(0)	10	0,1080	0,1059	0,1065
15	8,0	(0)	10,0	(0)	80,0	(0)	10	0,1085	0,1061	0,1067

Abaixo estão demonstrados os gráficos de probabilidade normal para os elementos Cu, Fe e Pb. Nestes gráficos, os efeitos de primeira ordem são: (1) Triton-X 100, (2) HNO₃ e (3) temperatura. Conforme visualizado, todos os efeitos que se afastam do zero são os mais significativos. Os efeitos exercidos na elaboração do sistema seguem a ordem 3 > 1 > 2. Em vista disso foi adotada uma condição compromisso, considerando que efeito exercido pelo Triton-X100 é o que está mais perto do zero para os três analitos, comparado com os efeitos exercidos pela temperatura e concentração de HNO₃. Isso demonstra que o Triton-X100 exerce menos influencia no aumento do sinal analítico.

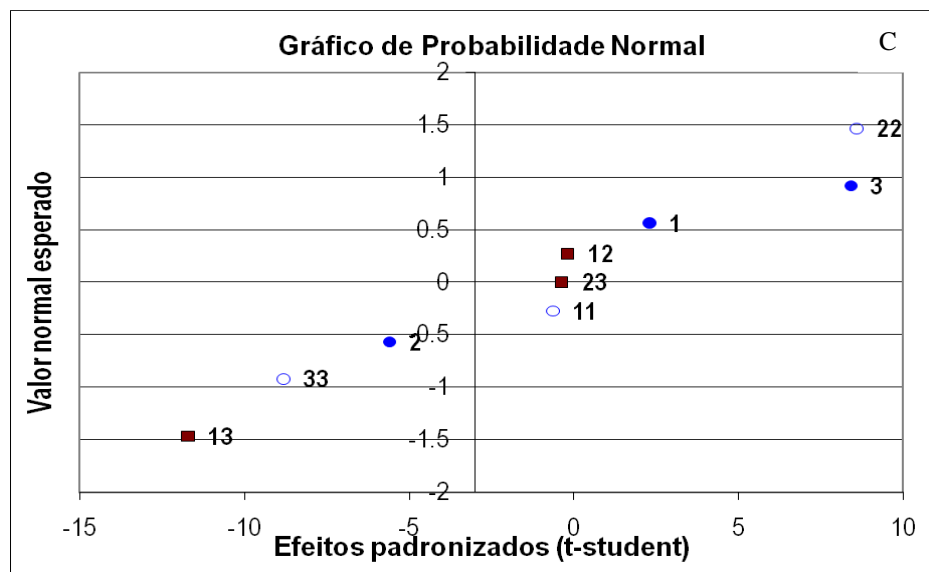
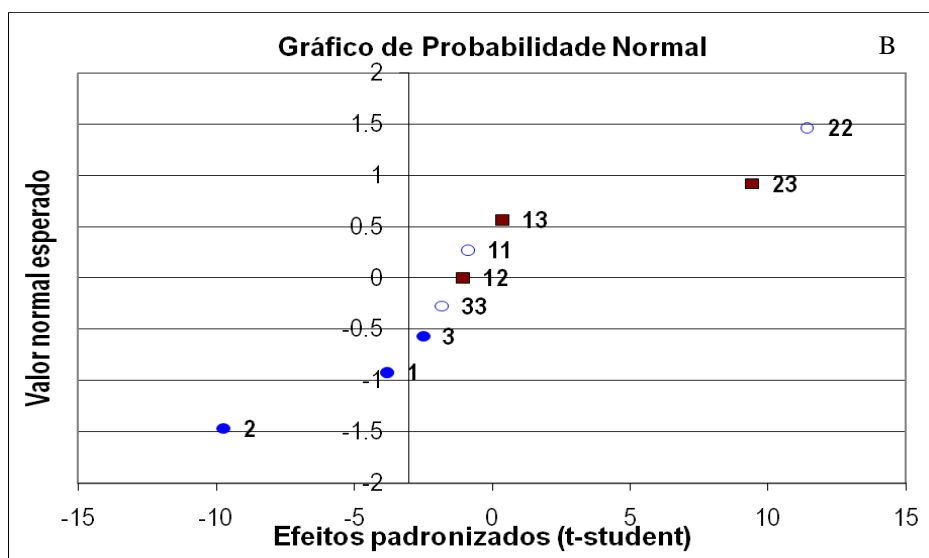
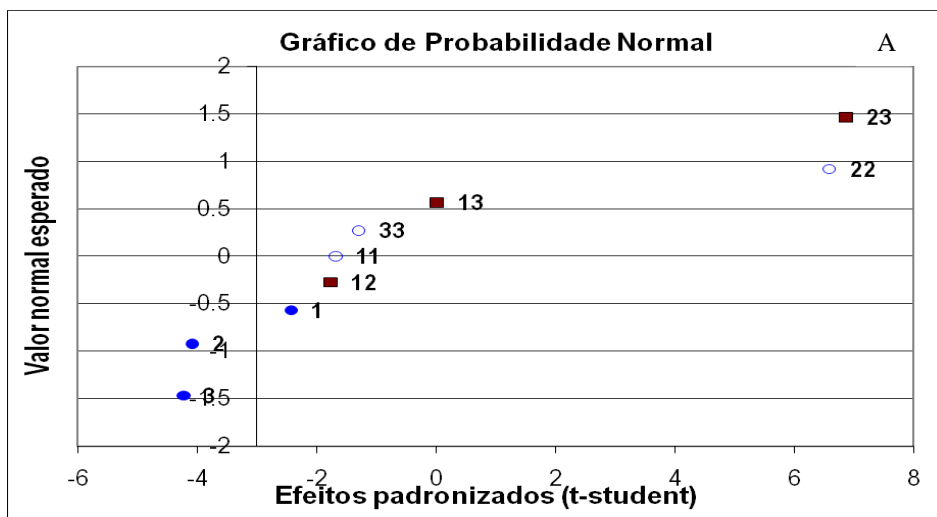
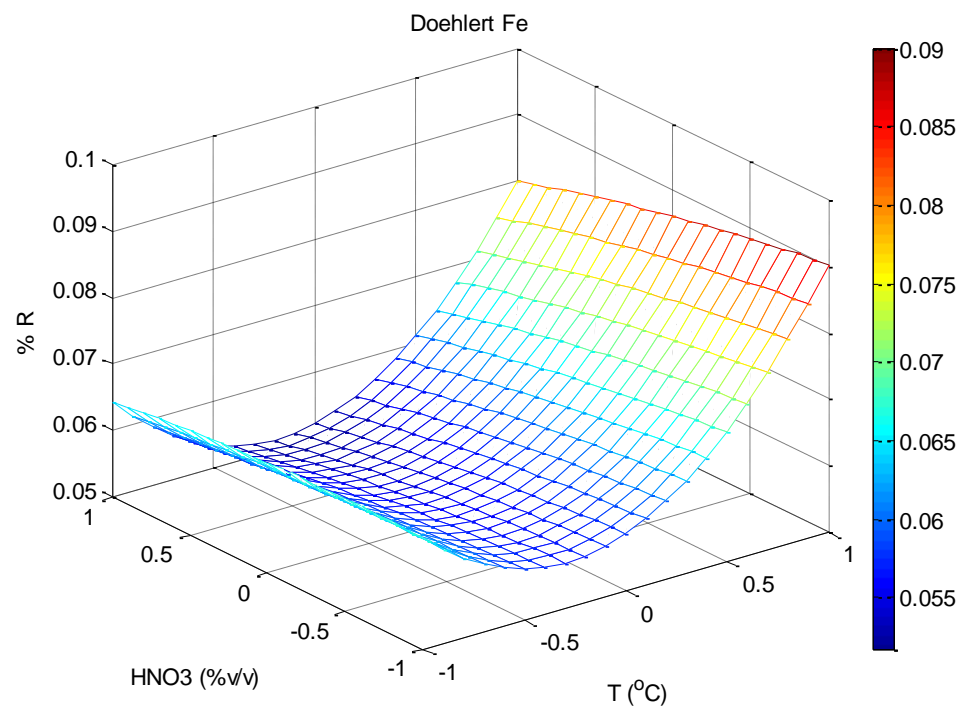
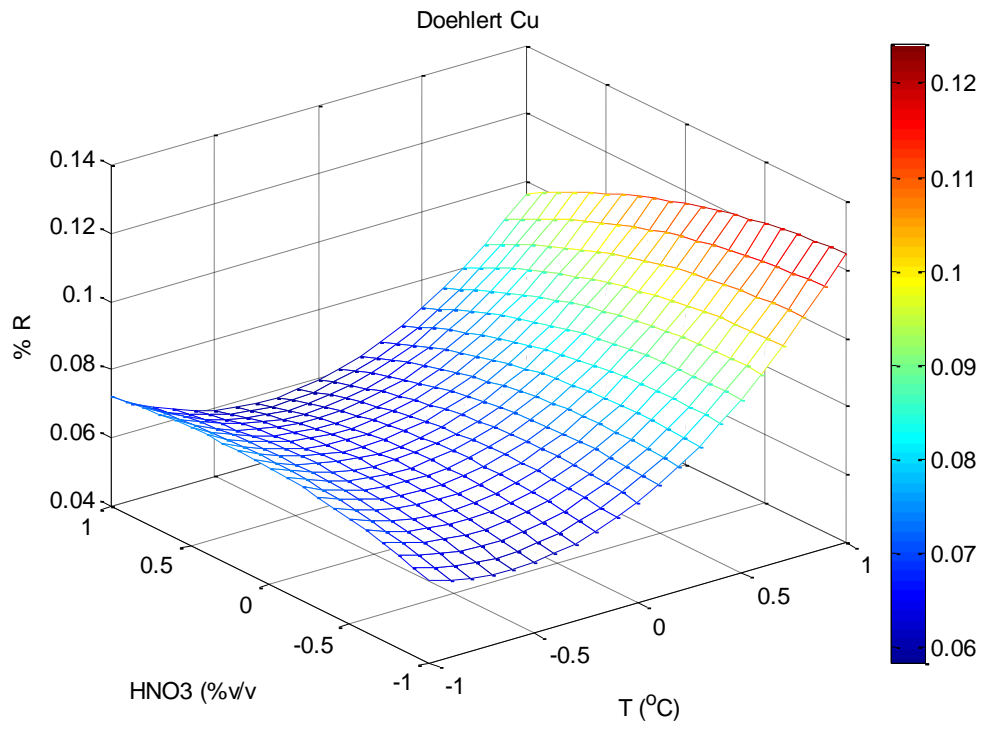


Figura 8. Gráficos de probabilidade normal para os elementos: Cu (A); Fe (B); e Pb (C). Efeitos de primeira ordem: (1) Triton-X 100, (2) HNO₃ e (3) temperatura.

Na figura 9 estão demonstradas as superfícies de resposta para os experimentos realizados para otimização multivariada, baseada no design Doehlert, para determinação de Fe, Cu e Pb em gasolina.

A influência da concentração do surfactante foi avaliada em termos da quantidade necessária para a formação da emulsão. Foi observado que o aumento da concentração do mesmo facilitou o preparo das emulsões de água em óleo utilizadas neste trabalho, mas não influenciou na magnitude do sinal dos analitos, conforme observado no gráficos de distribuição normal (figura 8). Assim decidiu-se empregar uma concentração de 12 g mL^{-1} de surfactante nos experimentos futuros. Assim fez-se a interpretação das superfícies de resposta com base na influência da temperatura e da percentagem de HNO_3 . Através das superfícies de resposta se observa maiores sinais analíticos para todos os elementos em temperaturas mais elevadas. Além disso, foi possível utilizar um menor tempo para ocorrência da quebra de emulsão, sendo adotada então a temperatura de $90 \text{ }^\circ\text{C}$. Quando esta temperatura foi aplicada para a quebra de emulsão, foi possível observar total separação de fases da gasolina logo após 10 minutos de aquecimento.

A concentração do ácido nítrico na emulsão desempenha um papel importante na metodologia proposta, pois ele é responsável pela extração dos metais a partir da gasolina, onde estão presentes na forma de moléculas organometálicas ou de complexos orgânicos.^{104,105} O uso de soluções com diferentes concentrações de ácido nítrico não causaram variação significativa nos sinais analíticos de Cu, Fe, mas houve uma pequena variação para Pb nas concentrações testadas (5 % á 15% V/V), aumentando o sinal analítico para percentagens menores de ácido. Com base nos resultados obtidos através das superfícies de resposta (figura 9) foi adotada a condição compromisso de 5% V/V de HNO_3 , pois esta foi suficiente para promover a extração dos metais da fase orgânica para a fase aquosa.



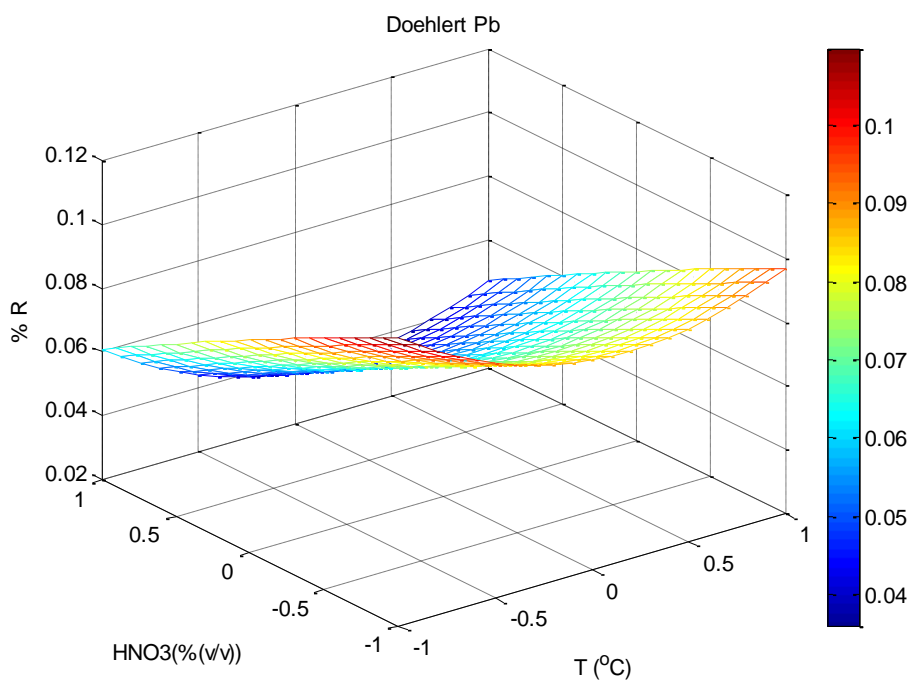


Figura 9. Superfícies de resposta para Cu, Fe e Pb obtidas com delineamento experimental baseado no design Doehlert.

5.3.4 Avaliação da eficiência de extração

Diante dos resultados obtidos nos experimentos de otimização multivariada, todas as análises subsequentes foram realizadas com 10 mL de gasolina e com 2 mL de uma solução de 12 g mL^{-1} de Triton X-100 em 5% V/V de HNO_3 . A quebra de emulsão foi induzida por aquecimento a 90°C durante 10 minutos e cerca de 3,5 mL da fase aquosa foi coletada e utilizada para análise por HR-CS F AAS. O aumento do volume da fase aquosa de 2,0 para 3,5 mL ocorreu devido à transferência de parte do conteúdo do etanol presente na gasolina, para a fase aquosa. Em relação às condições preliminares citadas no item 4.4.2.4, baseadas no trabalho de Cassela *et al.*,¹⁰¹ para amostras de óleo diesel, foi utilizada uma maior concentração de surfactante para a realização do processo de emulsificação. Essa diferença provavelmente se deve ao fato da gasolina automotiva ser composta pela blenda (gasolina-etanol anidro).¹⁰⁵ Quanto ao uso de HNO_3 , uma menor concentração foi necessária para promover a extração em um tempo relativamente rápido. Continuou-se com a utilização da maior temperatura, pois esta leva a redução do tempo para a quebra da emulsão. Na figura 10, pode-se visualizar a quebra de emulsão após aquecimento.

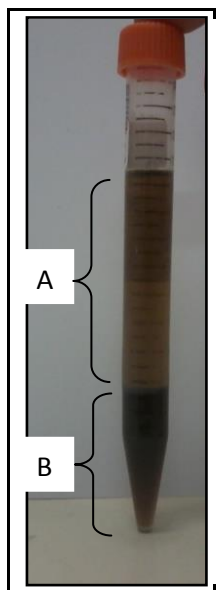


Figura 10. Formação da quebra de emulsão após aquecimento de 90°C. A) fase orgânica B) Fase aquosa.

Depois de estabelecer as condições ótimas para a extração um teste foi realizado a fim de verificar se o procedimento proposto era eficiente na extração dos metais a partir da gasolina para a fase aquosa. Neste experimento a amostra de gasolina (G1) foi fortificada com os teores de 1,0 mg L⁻¹ de Cu, 1,8 mg L⁻¹ de Fe e 3,5 mg L⁻¹ de Pb com padrão organometálico adicionado e nas condições otimizadas foi realizado o processo de quebra de emulsão, sendo verificado o sinal analítico para cada um dos analitos. A fase óleo obtida após a quebra de emulsão foi separada e novamente submetida ao mesmo procedimento. A nova fase aquosa da quebra de emulsão obtida também foi analisada. Foram realizadas 3 extrações sucessivas com a mesma amostra fortificada em triplicata, e os resultados obtidos são mostrados na tabela XX.

Tabela XX. Sinais de absorvância no extrato após aplicação de três procedimentos sucessivos de quebra de emulsão para a mesma amostra de gasolina. Os valores são expressos como média \pm desvio padrão (n=3)

Analito	Absorvância		
	1 extração	2 extração	3 extração
Cu	0,104 \pm 0,007	0,020 \pm 0,001	0,007 \pm 0,003
Fe	0,121 \pm 0,006	0,022 \pm 0,002	0,002 \pm 0,0001
Pb	0,123 \pm 0,008	0,014 \pm 0,006	0,003 \pm 0,0006

Os valores obtidos indicam que após a aplicação da metodologia nas condições otimizadas a transferência dos metais presentes na gasolina para a fase aquosa foi eficiente, apresentando os valores de 80% Para Cu, 83% para Fe e 89% para o Pb. Embora se observe um pequeno teor residual na segunda extração, a reprodutibilidade da primeira extração foi excelente, assim como a eficiência da extração, podendo ser desprezado esse teor residual. Este valor pode ser inferior ao obtido por Cassela *et al.*¹⁰¹ para a determinação de Zn em óleo diesel, mas é necessário levar em consideração a natureza da amostra e o analito a ser quantificado. Os resultados obtidos demonstram a viabilidade do método para determinações futuras.

Outro fator a ser destacado é a simplicidade do método desenvolvido neste estudo em relação ao método padrão,¹²⁶ recomendado para a determinação de Pb em gasolina. Neste método são necessárias grandes quantidades de reagentes na etapa de preparo de amostra, o que vai contra os princípios pregados atualmente embasados na “química verde”.

5.3.7 Parâmetros de mérito

Com objetivo de obter os LDs e LQs da metodologia proposta foram construídas curvas de calibração preparadas em água e os resultados são mostrados na tabela XXI.

Tabela XXI. Parâmetros de mérito para a determinação de Pb, Cu e Fe em gasolina por HR-CS F AAS em solução aquosa

Analito	Regressão linear	R ²	C _o (mg L ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)
Pb	y = 0,0303x - 0,0054	0,9971	0,14	0,03	0,09
Cu	y = 0,1429x - 0,0040	0,9965	0,03	0,01	0,03
Fe	y = 0,0549x - 0,0020	0,9987	0,07	0,01	0,04

Para quebra de emulsão, os resultados estão apresentados na tabela XXII. Podemos perceber que os resultados apresentados pelos dois métodos curva de calibração sem extração (solução aquosa) e curva após quebra de emulsão possuem sensibilidades diferentes, sendo que a técnica de extração induzida por quebra de emulsão apresenta valores de sensibilidade melhores, conforme esperado devido ao fator de enriquecimento (FE) atingido com a pré-concentração. O fator de enriquecimento é o critério mais utilizado para avaliação dos sistemas de pré-concentração. O fator de enriquecimento é calculado pela razão entre o coeficiente angular da parte linear da curva de calibração sem pré-concentração e a curva de calibração obtida através da pré-concentração.¹²⁷

O fator de enriquecimento esperado, considerando o volume inicial de amostra (10 mL) e o volume final do extrato (3,5 mL), era de 2,86. Os valores reais encontrados foram valores próximos ao esperado, sendo demonstrados na tabela XXII. Os valores obtidos foram menores que os encontrados por Cassela *et al.*¹⁰¹ para determinação de Zn em óleo diesel por FAAS empregando a mesma técnica utilizada neste trabalho, mas deve-se levar em consideração que no trabalho realizado por esses autores volume final do extrato obtido foi de 2,0 mL.

Para estimar os LDs e LQs do método proposto considerou-se um volume de amostra de 10 mL, sendo os analitos transferidos para 3,5 mL de fase aquosa.

Tabela XXII. Parâmetros de mérito para a determinação de Pb, Cu e Fe em gasolina por (HR-CS F AAS) utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra

Analito	Regressão linear	R ²	C _o (mg L ⁻¹)	LD (mg L ⁻¹)	LD (mg kg ⁻¹)	LQ (mg L ⁻¹)	LQ (mg kg ⁻¹)	FE
Pb	y = 0,0610x - 0,007	0,9980	0,07	0,014	0,19	0,05	0,63	2,0
Cu	y = 0,3470x - 0,002	0,9972	0,01	0,003	0,04	0,01	0,13	2,5
Fe	y = 0,1359x + 0,002	0,9934	0,04	0,005	0,07	0,02	0,23	2,7

LD e LQ mg L⁻¹ = Limite de detecção e quantificação instrumental; LD e LQ mg kg⁻¹ = Limite de detecção e quantificação do método

Como não há na literatura trabalhos que se reportem a esta técnica de preparo de amostra e a utilização deste equipamento para a quantificação dos mesmos analitos comparação dos LDs e LQs foi realizada com técnicas semelhantes, tanto de preparo de amostra quanto para quantificação.

A partir dos resultados obtidos é possível verificar para todos os analitos do estudo que os valores dos coeficientes de determinação foram > 0,99 demonstrando adequada linearidade.

Os valores de LD encontrados para Pb na gasolina foram superiores aos encontrados por Cassela *et al.*¹²⁸ onde foram obtidos valores de entre 1,2 a 4,0 µg L⁻¹ utilizando emulsão e quantificação por GF AAS. Campos *et al.*¹²⁹ encontraram valores de LD 0,4 µg L⁻¹ para Cu, e 3,0 µg L⁻¹ para Fe em gasolina utilizando solução de três componentes e determinação por GF AAS. Os valores mais baixos encontrados por esses autores se devem ao uso de uma técnica de maior sensibilidade (GF AAS). É possível observar que mesmo que os LDs e LQs encontrados na literatura sejam maiores que os descritos na literatura para Pb, os valores encontrados neste trabalho são bem menores que os teores máximos estipulados na legislação dos dois países (Brasil igual a 5 mg L⁻¹ e Paraguai igual a 13 mg L⁻¹). A precisão da metodologia foi estimada a partir da quantificação dos metais, aplicando o procedimento a três alíquotas independentes da mesma amostra, contendo as quantidades de 1; 2,4 e 4,7 mg kg⁻¹ de Cu, Fe e Pb, respectivamente. Os desvios padrão relativos das três determinações para Cu, Fe e Pb foram de 4,7; 3,5 e 5,0% respectivamente evidenciando que o método desenvolvido apresenta boa precisão.

5.3.8 Determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra por HR-CS F AAS

Nas amostras de gasolina provenientes do Brasil não foram encontrados teores acima do LDs para os metais investigados no estudo, com exceção da amostra GB1 que apresentou $0,050 \pm 0,001 \text{ mg kg}^{-1}$ para Fe. Para as amostras provenientes do Paraguai foram encontrados Fe e Pb na amostra GP2, onde os valores são respectivamente de $0,28 \pm 0,01 \text{ mg kg}^{-1}$ e $0,8 \pm 0,02 \text{ mg kg}^{-1}$. Nas demais amostras os teores de metais estavam abaixo do LD. É importante mencionar que os teores encontrados nas amostras estão acima dos reportados pela literatura.^{102-104, 122, 123} Em relação à legislação adotada pelos dois países^{67,121,122} as amostras apresentavam teores de Pb dentro dos limites estipulados.

6. Conclusões

6.1 Determinação de Fe, Cr e Cu em amostras de óleos lubrificantes usados por GF AAS utilizando microemulsão como preparo de amostra

O método de preparo de amostra desenvolvido neste estudo revelou-se eficiente para a determinação de Cu, Fe e Cr em amostras de óleo lubrificantes usados por GF AAS. É um método simples, rápido, sensível e preciso. O uso da microemulsão W/O no processo de preparo de amostra mostrou as seguintes vantagens: utilização de padrões aquosos inorgânicos para a calibração e maior estabilidade do analito no meio. A construção de um diagrama de fases mostrou a faixa que cada componente que pode ser utilizado para a obtenção do microemulsão. Uma comparação dos resultados obtidos pelo método de decomposição ácida e materiais de referência certificados demonstrou que o método é exato e pode ser aplicado com segurança em análise de rotina.

6.2 Determinação direta de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn em álcool etanol combustível e quantificação (HR-CS F AAS)

O método desenvolvido neste trabalho foi eficiente, simples e preciso para a determinação de Cd, Co, Cu, Fe, Mn, Na, Ni, Pb e Zn nas amostras de combustível de etanol por HR-CS FAAS. O LD, LQ e sensibilidade obtidos foram semelhantes aos encontrados com os métodos adotados pela ANP e inferiores aos limites máximos propostos pela legislação brasileira para Fe, Cu e Na em álcool combustível. Em relação aos metais Ni, Co, Cd, Pb e Zn, a precisão do método proposto foi verificada por testes de recuperação e os valores encontrados foram adequados. A viabilidade da determinação sequencial dos elementos foi a principal vantagem observada bem como a possibilidade da análise direta de amostras, sem qualquer pré-tratamento, isto é, não foi necessário o uso de reagentes químicos para preparar as amostras, o que contribui para "química verde".

6.3 Determinação de Cu, Fe e Pb em amostras de gasolina utilizando quebra de emulsão como preparo de amostra por HR-CS F AAS

O procedimento de extração proposto neste trabalho mostrou-se muito adequado para a extração de Cu, Fe e Pb tornando possível sua quantificação nas amostras por HR- CS FAAS. A aplicação da quebra de emulsão permitiu a pré-concentração dos analitos na solução aquosa levando a um aumento na sensibilidade. A otimização multivariada baseada no planejamento Doehlert mostrou ser eficiente no estabelecimento das condições ótimas para o procedimento.

O método otimizado foi aplicado com sucesso em três amostras de gasolina do Brasil e três amostras de gasolina do Paraguai. A quebra de emulsão pode ser considerado uma excelente alternativa aos métodos de preparo de amostra como a digestão total da amostra ou a utilização do método ASTM 3237-06 porque combina excelentes limites de detecção e quantificação e rápido preparo de amostra.

7. Referências Bibliográficas

- [1] Hunt, J. M.; Philip, R. P.; Kvenvolden, K. A.; *Organic Geochim.* **2002**, 33, 1025.
- [2] CHAVES, E. S.; Determinação de elementos traço em diesel e biodiesel por espectrometria de emissão atômica em chama e por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado com introdução da amostra por vaporização eletrotérmica. Universidade Federal de Santa Catarina, Dissertação de Mestrado, 2008.
- [3] Amorim, V. R. F.; NETO, J. A. G. *Analy Sci.* **2009**, 25, 95.
- [4] MARIELA, N.; REYES, M.; CAMPOS, R. C. *Spectrochim. Acta B.* **2005**, 60, 615.
- [5] Lewan, M. D.; Maynard, J. B.; *Geochim. Cosmochim. Acta.* **1982**, 46, 2547.
- [6] Hardway, C.; Sneddon, J.; Beck, J. N.; *Anal Lett.* **2004**, 37, 2881.
- [7] Hyne, N. J; Nontechnical Guide To Petroleum Geology, Exploration, Drilling and Production. 2. Ed Tulsa, Oklahoma: Penn Well Publishing.
- [8] Tissot, B. P.; Welt, D. H .; Welte, D. H.; Petroleum formation and occurrence . 2. Ed. EUA: Berlin Springer Verlag, 1984.
- [9] Minadeo, R. Petróleo a Maior Indústria do Mundo. Rio de Janeiro. Thex editora, 2002.
- [10] Turunen M.; Peraniemi S.; Ahlgren M.; Westerholm H.; *Anal. Chim. Acta.* **1995**, 311, 85.
- [11] Vale M. G. R.; Damin I. C. F.; Kassen A.; Silva M. M.; Welz B.; Silva A. F.; Lepri F.G.; Borges D.L.G.; Heitmann U.; *Microchem. J.* **2004**, 77, 131.
- [12] Reid, W.T.; External Corrosion and Deposits – Boilers and Gas Turbines, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- [13] Kalitchin Z. D.; Boneva M. I.; Ivanov S K.; Georgiev P. T.; Tanielyan S. K. S. Proceedings of the international conference on stability and handling of liquid fuels Rotterdam 5 th October, 1994.
- [14] Marshall, J.; “Applications of Atomic Absorption Spectrometry in the petroleum industry” in S. J Haswell, Ed., Atomic Absorption spectrometry: Theory Design, and application, Elsevier, Amsterdam , 1991, 321-340.
- [15] Gamlin, C. D.; Dutta, N. K.; Choudhury, N. R.; Kehoe, D.; Matison, J.; *Termochim. Acta.* **2002**, 392, 357.
- [16] Borin, A.; Poppi, R. J.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, 15, 570.

-
- [17] Carreteiro, R. P.; Moura, C. R. S.; Lubrificantes e lubrificação, 2^a ed., Técnica: Rio de Janeiro, 1988.
- [18] Hsu, S. M.; *Tribol. Int.* **2004**, 37, 553.
- [19] Rakic, R.; *Tribol. Int.* **2004**, 37, 365.
- [20] Borin, A.; Poppi, R. J.; *Vib. Spectrosc.* **2005**, 37, 27.
- [21] Aucélio, R. Q.; Souza, R. M.; Campos, R. C.; Miekeley, N.; Silveira, C. L. P.; *Spectrochim. Acta, Part B.* **2007**, 62, 952.
- [22] Sychra, V.; Lang, I.; Sebor, G.; *Prog. Anal. At. Spectrosc.* **1981**, 4, 34.
- [23] Varnes, A.W. *Spectroscopy.* **1985**, 1, 28.
- [24] Allahar, K. N.; Butt, D. P.; Orazem, M. E.; Chin, H. A.; Danko, G.; Ogden, W.; Yungk, R. E.; *Electrochim. Acta.* **2006**, 51, 1497.
- [25] Udoh, A. P.; *Talanta.* **1995**, 42, 1827.
- [26] King, A.D.; Hilligoss, D.R. ; Wallace, G.F. *Atom. Spectrosc.* **1984**, 5, 189.
- [27] Eisentraut, K.J.; Newman, R.W.; Saba, C.S.; Kauffman, R.E. ; Rhine, W.E. *Anal. Chem.* **1984**, 56, 1086.
- [28] Zieba-Palus, J.; Koscielniak, P.; *Forensic Science International.* **2000**, 112, 81.
- [29] Zieba-Palus, J.; *Forensic Science International.* **1998**, 91, 171.
- [30] Reis, B. F.; Knoch, M.; Pignalosa, G.; Cabrera, N.; Giglio, A.; *Talanta.* **2004**, 64, 1220.
- [31] Resolução ANP N° 22 de 11.4.2014 – DOU 14.4.2014.
- [32] Haycock, R. F.; Caines, A.J.; Hillier, J.E., Automotive Lubricants Reference Book, John Wiley and Sons, Warrendale, 2005.
- [33] Agência Nacional do Petróleo, Gás natural e Biocombustíveis (ANP), <http://www.anp.gov.br>; site acessado em julho de 2015.
- [34] Oliveira F. O.; Teixeira L. S. G.; Araújo M. C. U.; Korn M.; *Fuel.* **2004**, 83, 917.
- [35] Speight, J.G.; The Chemistry and Technology of Petroleum, 4 ed., Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2006.
- [36] Silva, L. M. S. Avaliação de Procedimentos Analíticos com vistas à determinação eletroanalítica de metais em gasolina. Dissertação de Mestrado UFMA, 2004.
- [37] <http://www.cpt.com.br/noticias/quantidade-de-etanol-adicionado-a-gasolina-deve-voltar-a-27>; site acessado em julho de 2015.

-
- [38] LANDRIGAN, P. J. The worldwide problem of lead in petrol. *Bulletin of World Health Organization*, **2002**, 10, 768.
- [39] Polss, P. *Hydrocarbon Processing*. **1973**, 52 61.
- [40] Kowalewska, Z.; Bulska, E.; Hulanicki. A.; *Spectrochim. Acta Part B*. **1999**, 54, 835
- [41] Nakamoto, Y.; *Bunseki Kagaku*, **2000**, 49, 43.
- [42] Wangkarn, S.; Pergantis. S. A. *J. At. Spectrom. Anal.* **1999**,14, 657.
- [43] RESOLUÇÃO ANP Nº 40, DE 25.10.2013 - DOU 28.10.2013.
- [44]<http://eur-lex.europa.eu/legal>, site acessado em 10 de setembro de **2015**.
- [45] C. J. Lord III. *J. Anal. At. Spectrom.* **1994**, 9, 599.
- [46] <http://www.anp.gov.br>, site acessado em 10 de setembro de 2015.
- [47] <http://www.abnt.org.br>, site acessado em 10 de setembro de 2015.
- [48] <http://www.astm.org>, site acessado em 10 de setembro de 2015.
- [49]<http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Repositorio/etanol>, site acessado em 10 de setembro de 2015.
- [50] <http://www.universidadecanavieira.com.br>, site acessado em 14 de julho de 2015.
- [51] PAYNE, J. H. Operações unitárias na produção de açúcar de cana. São Paulo: Nobel S.A. **1989**.
- [52]<http://www.nipe.unicamp.br/2013/docs/publicacoes/bioetanol-combustivel-uma-oportunidade-para-o-brasil.pdf>. Acessado em 23 de setembro de 2015.
- [53]www.cgee.org.br/atividades/redirect.php?idProduto=5126, site acessado em 10 de setembro de 2015.
- [54]www.unifal-mg.edu.br/system/files/1/Carolina%20Manochio.pdf, site acessado em 10 de setembro de 2015.
- [55]www.fecilcam.br/anais_iveepa/arquivos/9/9-04.pdf, site acessado em 10 de setembro de 2015.
- [56]http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/gestor/cana-de-acucar/arvore/CONTAG01_108_22121.html, site acessado em 12 de setembro de 2015.
- [57]<http://pt.raizen.com.br/segmentos-de-atuacao/producao-de-etanol>, site acessado em 12 de setembro de 2015.
- [58]www.unica.com.br/download.php?idSecao=17&id=25497159, site acessado em 12 de setembro de 2015.
- [59] Resolução nº 7, de 11.1.210- DOU 12.1.2010.

-
- [60] <http://www.bibliotecaflorestal.ufv.br/bitstream/handle/123456789/7349/Circular-tecnica04.pdf?sequence=1>, site acessado em 12 de setembro de 2015.
- [61] Kootstra, A. M. J. et al. Optimization of the dilute maleic acid pretreatment of wheat straw. *Biotech. for Biofuels*, **2009**, 2, 1.
- [62] <http://www.biodieselbr.com/proalcool/proalcool/programa-etanol.htm>, site acessado em julho de 2015.
- [63] Ferreira, V. F.; Rocha, D. R.; Silva, F. C. *Quím. Nova*, **2009**, 32, 623.
- [64] Saint’Pierre, T.; Aucelio, R. Q.; Curtius, A. J. *Microchem. J.* **2003**, 75, 59.
- [65] ROSA, S. E. S.; GARCIA, J. L. F. *Revista do BNDES*, **2009**, 32, 117.
- [66] Pereira, R. C. C.; Pasa, V. M. D. *Energy Fuels*. **2005**, 19, 426.
- [67] RESOLUCAO ANP n° 19, de 15.4.2015-DOU 16.4.2015.
- [68] Srihari, V.; Viswanath, D. S.; *J. Catal.* **1976**, 43, 45.
- [69] Rosillo-Calle, F.; Cortez, L. A. B. *Biomass and Bioenergy*. **1998**, 14, 115.
- [70] Groysman, A.; Erdman, N.; *Corrosion*. **2000**, 56, 1266.
- [71] Teixeira, L. S. G.; Santos, E. S.; Nunes, L. S. *Anal. Chim. Acta* **2012**, 722, 29.
- [72] Teixeira, L. S. G.; Souza, J. C.; Santos, H. C.; Pontes, L. A. M.; Guimaraes, P. R. B.; Sobrinho, E. V.; Vianna, R. F. *Fuel Process. Technol.* **2007**, 88, 73.
- [73] Korn, M. G. A.; Santos, D. S. S.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, S. L. C.; Ferreira D. C. *Talanta*. **2007**, 73, 1.
- [74] Sanchez, R.; Sanchez, C.; Liemann, C. P.; Todoli, J. L. *J. Anal. At. Spectrom.* **2015**, 30, 64.
- [75] Borges, D.L.G.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Heitmann, U. *Analytica* **2005**, 18, 5.
- [76] Universal Oil Products Company (UOP), 91,391.
- [77] Ekanem E.J., Lori J.A., Thomas S.A., *Bull. Chem. Soc. Ethiop.* **1998**, 2, 9.
- [78] Saba, C. S.; *Anal. Chem.* **1979**, 51, 1927.
- [79] Ekanem, E. J.; Lori, J. A.; Thomas, S. A.; *Talanta*. **1997**, 44, 2103.
- [80] Vahaoja, P.; Valimaki, K.; Heino, P.; Peramaki, T. *Anal. Sci.* **2005**, 21, 1365.
- [81] Tuell, T. M.; Ullman, A.H.; Pollard, B. D.; Massoumi, A.; Bradshaw, J. D.; Bower, J. N.; Winefordner, J. D. *Anal. Chim. Acta.* **1979**, 108, 351.
- [82] Hernandez-Artiga, M. P.; Munoz-Leyva, J. A. *Analyst.* **1992**, 117, 963.
- [83] Sanz-Segundo, C.; Hernández-Artiga, M. P.; De Cisneros, J. L. H. H.; Bellido-Milla, D.; Naranjo-Rodriguez, I.; *Microchim. Acta.* **1999**, 132, 89.

-
- [84] Welz, B.; Sperling, M.; Atomic Absorption Spectrometry, Wiley VCH, Weinheim, 3rd edn, 1999.
- [85] Krug, F.J.; Nóbrega, J.A.; Oliveira, P. V.; Espectrometria de Absorção Atômica. CENA-USP, Piracicaba, 2001.
- [86] Dittert, I. M.; Silva, J. S. A.; Araujo, R.G.O.; Curtius, A. J.; Welz, B.; Becker-Roos, H. *Spectrochimica Acta Part B*. **2009**, 64; 537.
- [87] Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.; *High-Resolution Continuum Source AAS*; Wiley-VCH: Weinheim, 2005.
- [88] Welz, B.; *Analytical na Bioanalytical chemistry*. **2005**, 381, 69.
- [89] Campos R. C., Santos H. R., Grinberg P., *Spectrochim. Acta PartB*. **2002**, 57, 15.
- [90] Magayar, B.; Lienemann, P.; Vonmont, H. *Spectrochim. Acta, Part B*. **2003**, 58, 397.
- [91] Kahen K.; Strubinger, A; Chirinos, J.; Montaser, A.; *Spectrochim. Acta, part B*. **2003**, 58, 397.
- [92] Annual Book of ASTM Standards. Standard Test Methods for Determination of Nickel, Vanadium, Iron, and Sodium in Crude Oils and Residual Fuels by Flame Atomic Absorption Spectrometry, 1995, 14.2, 1144-1148.
- [93] Resolução ANP No. 7, 19.3.2008-DOU 20.3.2008.
- [94] Burguera, M.; Burguera, J. L. *Talanta*. **2012**, 96, 11.
- [95] IUPAC Compendium of Chemical Terminology 2nd edition, 1997.
- [96] Bouyera, E.; Mekhloufia, G.; Rosilioa, V.; Grossiorda, J.; Agnelya, F.; *Internat J. of Pharmaceutics*. **2012**, 436, 359.
- [97]Burguera, J. L.; Burguera, M.; Antón, R. E.; Salager, J.; Arandia, M. A.; Rondon, C.; Carrero, P.; Pena, Y. P.; Brunetto, R.; Gallignani, M. *Talanta*. **2005**, 68, 179.
- [98] Kumar and K.L Mitaal.; eds Handbook of microemulsion Scienc and technology, Marcel Deeker, pp. 185–244,1999.
- [99] Robaina, N. F; Brum, D. M.; Cassella R. J. *Talanta*. **2012**, 99, 104.
- [100] Caldas, L. F. S.; Brum, D. M.; De Paula, C. E.; Cassella R. J. *Talanta*. **2013**, 27, 11021.
- [101] Cassella, R. J.; Brum, D. M.; Lima, C. F.; Caldas, L. F. S.; De Paula, C. E. R. *Anal. Chim. Acta*. 2011, 690, 79.
- [102] Aucélio, R. Q.; Curtius, A. J.; *Analyst*. **2000**, 125, 1673.
- [103] Aucélio, R. Q.; Curtius, A. J.; *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2002**, 17, 242.

-
- [104] Saint’Pierre, T. D.; Dias, L. F.; Pozebon, D.; Aucelio, R. Q.; Curtius, A. J.; Welz, B. *Spectrochim. Acta Part B*. **2002**, 57, 1991.
- [105] Ozcan, M.; Akman, S.; *Spectrochim. Acta Part B*. **2005**, 60, 399.
- [106] Becker, E.; Rampazzo R. T.; Dessuy M. B.; Vale M. G. R.; Silva, M. M.; Welz, B.; Katskov, D. A.; *Spectrochim. Acta Part B* **2011**, 66 345.
- [107] Zmozinski, A. V.; Jesus, A.; Vale, M. G. R.; M. M. Silva. *Talanta*. **2010**, 83, 637.
- [108] Burguera, L.; Antón, R. E.; Burguera, M.; Salager, J. L.; Rondón, C.; Carrero, P.; Galignani, M.; Brunetto, M. R.; Briseño, M. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **2000**, 15, 549.
- [109] Blasco, J. B. B.; Cirugeda, M.G.; Carreno, A.S; *Anal chim Acta*. **1985**, 174, 353.
- [110] Aucélio, R. Q.; Curtius, A. J.; Welz, B.; *J. Anal. At. Spectrom.* **2000**, 15, 1389.
- [111] Saba, C. S.; Rhine W. E.; Eisentraut, K. J. *Appl. Spectrosc.* **1985**, 39, 689.
- [112] Carballo, S.; Terán, J.; Soto, R. M.; Carlosena, A.; Andrade, J. M.; D. Prada. *Microchem. J.* **2013**, 108, 74.
- [113] <http://www.makeni.com.br/Portals/Makeni/prod/fispq/N-propanol-ok-317.pdf>, 2013 site acessado em 23 março de **2014**.
- [114] Anselmi, A.; Tittarelli, P.; Katskov, D. A. *Spectrochim. Acta Part B*, **2002**. 57, 403.
- [115] Salvador, A.; De La Guardia, M.; Berenguer, V. *Talanta*, **1983**, 30, 986.
- [116] Goncalves, I. M.; Murillo, M.; González, A. M. *Talanta* **1998**, 47 1033.
- [117] Fischer J. L.; Krusberski, N. B. *J. Chem.*, **2005**, 58, 131.
- [118] Cardoso Silveira, E.L.; De Caland, L. Basilio.; Moura, C. V. R. E.; Moura, M. *Quim. Nova*. **2006**, 29, 1193.
- [119] Pinta, M. ed. Spectrometrie d’absorption atomique. Volumes I e II, Masson, Paris, **1980**.
- [120] Saint’Pierre, T. D.; Tormen, L.; Frescura, V. L. A.; Curtius, A. J. *Talanta*, **2006**, 68, 957.
- [121] <http://www.anp.gov.br/?id=478>, site acessado 11/10/2015
- [122] DELGADO, R. C. O. B. Preparação e caracterização de misturas de gasolina e álcool etílico hidratado, e propriedades térmicas do resíduo de destilação das misturas para Tecnologia Flex-Fuel. 2006. 162 f. (UFRN). Natal, 2006.
- [123] RESOLUÇÃO ANP Nº 7, DE 9.2.2011

[124] <http://www.mic.gov.py/v1/sites/172.30.9.105/files/Resolucion%20N%201336%202013.pdf>, site acessado 17/09/2014.

[125] Teófilo, R. F.; Ferreira, Márcia M. C. *Quim. Nova*, **2006**, 29, 338

[126] Standard Test method for Lead in gasoline by Absortion Spetroscopy ASTM D 3237-06 <http://www.astm.org/Standards/D3237.htm>, site acessado 17/09/2014.

[127] Ruzicka, J; Cristia, G.D. *Analyst*. **1990**, 115, 475

[128] Cassella, R. J.; Brum , D. M.; Lima, C. F.; Fonseca, T. C. O. *Fuel Process. Technol.* **2011**, 92 ,933.

[129] Campos, R. C.; Santos, H. R.; Grinberg, P. *Spectrochim. Acta Part B*. **2002**, 57, 15.