



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

OTIMIZAÇÃO DE UM PROCEDIMENTO
ELETROANALÍTICO USANDO PLANEJAMENTO
EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS
EM GASOLINA COMUM

JEMMLA MEIRA TRINDADE

SAPIENTIA ÆDIFICAT

João Pessoa – PB

Maio - 2009



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química

TESE DE DOUTORADO

OTIMIZAÇÃO DE UM PROCEDIMENTO ELETROANALÍTICO USANDO PLANEJAMENTO EXPERIMENTAL PARA DETERMINAÇÃO DE METAIS EM GASOLINA COMUM

JEMMLA MEIRA TRINDADE

Tese apresentada ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do Título de Doutor em Química.

Orientadores:

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques

Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza

João Pessoa – PB

Maio – 2009

T833o Trindade, Jemmla Meira
Otimização de um procedimento eletroanalítico usando planejamento experimental para determinação de metais em gasolina comum / Jemmla Meira Trindade. – João Pessoa, 2008. .101..p.
Orientadores: Edmar Pereira Marques e Antônio Gouveia de Souza
Tese (Doutorado) – UFPb - CCEN

1. Gasolina comum - Processamento. 2. Gasolina – Planejamento fatorial. 3. Gasolina – Tratamento de amostras.


UFPb/BC

CDU: 665.633(043)

Tese vinculada ao projeto EMEPETRO, financiado pela
PETROBRAS (Contrato 0050.0018742.06.04) e pela
FINEP (Conv. 01.05.0883.00)

Otimização de um Procedimento Eletroanalítico Usando Planejamento Experimental Para Determinação de Metais em Gasolina Comum

Aprovada pela banca examinadora:



Prof. Dr. Edmar Pereira Marques
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Antonio Gouveia de Souza
2º. Orientador



Prof. Dr. Antonio Souza Araújo
Examinador



Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques
Examinadora



Prof. Dr. Sherlan Guimaraes Lemos
Examinador



Prof. Dr. Francisco Sávio Mendes Sinfrônio
Examinador

*Dedico este trabalho
primeiramente a Deus, pois sem
Ele, nada seria possível;*

*Dedico este trabalho aos meus pais José e
M^a de Fátima e a todos os meus irmãos,
cunhadas e sobrinhos, pelo incentivo,
cooperação e apoio.*

*Ao meu marido, Mábene, o anjo que
Deus colocou em minha vida..., pela
perseverança em construir uma
história ao meu lado; por tanto amor
a mim dedicado; por desejar muito
ser, um dia, pai dos meus filhos; por
cada gesto terno, gentil e altruísta.*

*Dedico este trabalho a todos
àqueles que acreditam que a
ousadia e o erro são caminhos
para as grandes realizações.*

Agradecimentos

Primeiramente a **DEUS**, pelo privilégio de viver e vencer com ELE;

À minha família, pelos frutos desse tesouro que recebi a EDUCAÇÃO;

Ao meu marido Mábene, por seu amor declarado, dedicação e confiança, meu fiel agradecimento;

Ao meu orientador, Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (UFMA) pela orientação, apoio, amizade e confiança, que depositou em mim;

À Profa. Dra. Aldaléa Lopes Brandes Marques (UFMA) por toda força para a execução desse trabalho;

Ao Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza pela confiança e colaboração;

À Profa. Dra. Gisele Simone Lopes (UFC) por toda colaboração, amizade e paciência;

Ao secretário da coordenação de pós-graduação em Química, Marcos Pequeno, pela amizade e competência;

Aos meus professores do Programa de Pós-Graduação em Química da UFMA e UFPB que contribuíram para aumentar meu conhecimento e gozar dos benefícios intelectuais que o curso oferece;

A todos os amigos e companheiros de trabalho da Central Analítica: Janyeid, Raimunda, Lorena e Vivia, pelas risadas, troca de idéias, apoio, amizade e companheirismo;

A todos do LPQA (especial Jethânia) pela disposição e ajuda;

Aos colegas da pós-graduação da UFPB pelas experiências e alegrias compartilhadas durante o curso;

À Rouse e Allan Nilson pelas contribuições nas análises realizadas no Laboratório de Ensino em Química Aplicada (UFC);

À Petrobrás e Finep pelo incentivo que vem dando ao Laboratório Central Analítica;

À FAPEMA pelo apoio financeiro concedido durante o curso de doutorado;

A todos que contribuíram de alguma maneira, meu muito obrigada!

“Sempre antes de realizar um sonho, a Alma do Mundo resolve testar tudo aquilo que foi aprendido durante a caminhada. Ela faz isto não porque seja má, mas para que possamos, junto com nosso sonho, conquistar também as lições que aprendemos seguindo em direção a ele. É o momento em que a maior parte das pessoas desiste. É o que chamamos, em linguagem do deserto, de morrer de sede quando as tamareira já apareceram no horizonte”.

Paulo Coelho

Título: Otimização de um procedimento eletroanalítico usando planejamento experimental para determinação de metais em gasolina comum.

Autora: Jemmla Meira Trindade

Orientadores: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza (UFPB).

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (UFMA)

Resumo

Neste trabalho foi desenvolvido um método analítico para determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu em gasolina comum por ASV. Aplicou-se um planejamento fatorial para otimização do sistema eletroanalítico e determinou-se as condições ótimas das variáveis independentes (E_d , t_d e pH) usando a corrente de pico de cada espécie de interesse como variável dependente. Cada metal apresentou um modelo ajustado e as melhores condições foram com $E_d = -1100$ mV, $t_d = 120$ s e $\text{pH} \cong 1,0$. O tratamento das amostras foi estudado avaliando-se diferentes misturas ácidas, a influência da pureza dos reagentes e a comparação de sistema aberto e sistema fechado. Os resultados mostram que a mistura nítrico-peróxido apresentou melhores resultados, que a utilização de reagentes ultra-puros é importante na análise de traços e que o sistema fechado permitiu a minimização de perda de elementos voláteis. A digestão assistida por microondas foi otimizada por planejamento fatorial para a obtenção das condições ótimas do sistema, com RCC sendo a variável dependente e a potência máxima, tempo de potência máxima e volume de HNO_3 as variáveis independentes, que apresentaram as melhores condições com 800W, 2 minutos e 1,0 mL, respectivamente. Os teores no nível de $\mu\text{g.L}^{-1}$ estão dentro dos limites aceitáveis pela ANP. O método proposto apresentou limites de detecção iguais a: 9,08; 7,57; 60,0 e 70,0 ng.L^{-1} , respectivamente para Zn Cd Pb e Cu, aceitáveis para uma técnica voltamétrica.

Palavras-chaves: planejamento fatorial; gasolina comum; voltametria bde redissolução anódica; tratamento de amostras, metais traços.

Title: Optimization of a procedure electroanalytical using experimental planning for determination of metals in common gasoline.

Author: Jemmla Meira Trindade

Advisers: Prof. Dr. Antônio Gouveia de Souza (UFPB).

Prof. Dr. Edmar Pereira Marques (UFMA)

Abstract

In this work an analytical method was developed for simultaneous determination of Zn, Cd, Pb and Cu metals in common gasoline by ASV. A factorial design was applied to optimize the electroanalytical system. The optimal experimental condition for independents variables (Ed, td and pH) were determined using the current of each peak as dependent variable. Each metal presented an adjusted model and the optimal conditions were obtained with Ed=-1100 mV, td=120 s and pH=1.0. The treatment of the samples was studied evaluating different acid mixtures, the influence of the purity of the reagents and the comparison between open system and closed system. The results show that the nitric-peroxide mixture presented the best results, the use of ultra-pure reagents is important in analysis trace and the closed system allowed the minimization of loss of volatile elements. The digestion assisted by microwaves was optimized with a factorial design in order to obtain optimal conditions for the system, in wich condition RCC to the dependent variable. Maximum potency, time of maximum potency and volume of HNO₃ as independent variables, presented the following best conditions: 800W, 2 minutes and 1.0 mL, respectively. The found values in µg.L⁻¹ level for the metals are into the acceptable limits defined by ANP. The proposed method presented the following LD: 9.08; 7.57; 60.0 and 70.0 ng.L⁻¹, respectively for Zn, Cd, Pb and Cu, acceptable for a voltammetric technique.

Keyword: factorial design; common gasoline; anodic stripping voltammetry; treatment of samples, trace metal.

RESUMO	viii
ABSTRACT	ix
LISTA DE FIGURAS	xiii
LISTA DE TABELAS	xv
LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS	xvii

Capítulo 1

1	INTRODUÇÃO	1
----------	-------------------------	---

Capítulo 2

2	OBJETIVOS	4
2.1	Objetivo Geral	4
2.2	Objetivos Específicos	4

Capítulo 3

3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
3.1	Métodos Voltamétricos	5
3.1.1	Voltametria de Redissolução Anódica.....	7
3.1.2	Eletrodo de filme de mercúrio.....	10
3.2	Importância da determinação de metais e metalóides nos derivados de petróleo	11
3.2.1	Preparação de amostras para análise de metais traços.....	17
3.2.1.1	<i>Decomposição por via úmida</i>	17
3.2.1.2	<i>Emulsificação da amostra</i>	21
3.3	Planejamento Experimental	22
3.3.1	Metodologia de superfície de resposta.....	26

Capítulo 4

4	METODOLOGIA.....	28
4.1	Soluções e reagentes.....	28
4.2	Procedimento experimental.....	29
4.2.1	Limpeza do material e vidrarias.....	29
4.2.2	Coleta da amostra.....	29
4.2.3	Parâmetros físico-químicos.....	29
4.2.4	Digestão da gasolina.....	31
4.2.4.1	<i>Digestão nítrico-peróxido em sistema aberto – sistema de refluxo.....</i>	<i>31</i>
4.2.4.2	<i>Digestão nítrico-perclórico em sistema aberto – sistema de refluxo.....</i>	<i>31</i>
4.2.4.3	<i>Digestão nítrico-perclórico-peróxido em sistema aberto – sistema de refluxo.....</i>	<i>32</i>
4.2.4.4	<i>Digestão nítrico-peróxido em sistema fechado – forno de microondas.....</i>	<i>32</i>
4.2.5	Determinação dos metais por ASV.....	34
4.2.6	Determinação de Cd, Pb e Cu por ASV usando eletrodo filme de mercúrio.....	36
4.2.7	Determinação do teor de carbono residual por ICP-OES.....	37
4.2.8	Validação do método analítico.....	38
4.2.8.1	<i>Especificidade.....</i>	<i>38</i>
4.2.8.2	<i>Linearidade.....</i>	<i>39</i>
4.2.8.3	<i>Precisão.....</i>	<i>39</i>
4.2.8.4	<i>Exatidão.....</i>	<i>40</i>
4.2.8.5	<i>Limite de Detecção e Limite de Quantificação.....</i>	<i>40</i>
4.2.8.6	<i>Robustez.....</i>	<i>41</i>
4.2.9	Determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostra digeridas por GFAAS.....	41

Capítulo 5

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
5.1	Otimização do sistema eletroanalítico	43
5.2	Tratamento das amostras	56
5.2.1	Comparação de diferentes misturas ácidas para pré-tratamento de gasolina comum.....	56
5.2.2	Verificação da influência da pureza dos reagentes na determinação dos metais em gasolina.....	58
5.2.3	Comparação de digestões ácidas sistema aberto (refluxo) e sistema fechado (microondas).....	60
5.3	Otimização do processo de digestão por via úmida assistida por microondas	61
5.4	Aplicação da técnica otimizada	68
5.4.1	Verificação da influência dos metais na determinação simultânea de metais em gasolina.....	68
5.4.2	Quantificação dos metais Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de gasolina.....	71
5.4.3	Limites de detecção e quantificação.....	72
5.4.4	Teste de recuperação.....	73
5.4.5	Determinação de Zn, Pb, Cd e GFAAS.....	73
5.5	Determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu usando EFM	74
5.6	Robustez do método proposto	74

Capítulo 6

6	CONCLUSÃO	76
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79
	ANEXOS	88

Figura 3.1: Esquema da etapa de redissolução anódica.....	7
Figura 5.1: Gráfico de Pareto para os metais Zn, Cd, Pb e Cu.	45
Figura 5.2: Gráficos de efeitos principais das variáveis para cada metal em estudo.....	46
Figura 5.3: Distribuição dos resíduos: Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para, o rendimento para determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu.....	49
Figura 5.4: Gráfico de superfície de resposta para o Zn, com potencial de deposição fixo em -1300mV.....	50
Figura 5.5: Gráfico de superfície de resposta para o Zn, com potencial de deposição fixo em -1100 mV.....	51
Figura 5.6: Gráfico de superfície de resposta para o Pb, com potencial de deposição fixo em -1300mV.....	52
Figura 5.7: Gráfico de superfície de resposta para o Pb, com potencial de deposição fixo em -1100mV.....	53
Figura 5.8: Gráfico de superfície de resposta para o Cu, com potencial de deposição fixo em -1300 mV.....	54
Figura 5.9: Gráfico de superfície de resposta para o Cu, com potencial de deposição fixo em -1100 mV.....	55
Figura 5.10: Gráfico da determinação dos metais Zn, Cd, Pb e Cu em amostra digerida com diferentes misturas ácidas.....	57
Figura 5.11: Voltamogramas por VRA da amostra de gasolina e do branco da mistura ácida usada na digestão nítrico-perclórico; $E_i = -1100$ mV; $E_f = 100$ mV; $E_d = -1200$ mV; $t_{pre} = 120$ s; $A_{pulso} = 50$ mV; sens. = $1 \mu A V^{-1}$	58
Figura 5.12: Gráfico da determinação dos metais Zn, Pb e Cu em amostra digerida com a mistura $HNO_3 + H_2O_2$ usando reagentes analíticos e ultra puros.....	59

Figura 5.13: Comparação dos sistemas de digestão aberto (refluxo) e fechado (microondas) para os metais Zn, Cd, Pb e Cu na amostra de gasolina digerida com a mistura $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	61
Figura 5.14: Gráfico de Pareto para o teor de carbono residual para otimização do procedimento de digestão.....	63
Figura 5.15: Distribuição dos resíduos: Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o teor de carbono residual para digestão das amostras de gasolina por radiação de microondas.....	64
Figura 5.16: Gráfico de superfície de resposta para RCC, com potência fixa em 700 W.....	66
Figura 5.17: Gráfico de superfície de resposta para RCC, com potência fixa em 900 W.....	67
Figura 5.18: Voltamogramas por VRA com adições de Zn e Cd para o estudo da influência dos metais $E_i = -1100 \text{ mV}$; $E_f = 100 \text{ mV}$; $E_d = -1200 \text{ mV}$; $t_{\text{pre}} = 120 \text{ s}$; $A_{\text{pulso}} = 50 \text{ mV}$; $\text{sens.} = 1 \mu\text{A.V}^{-1}$	69
Figura 5.19: Voltamogramas por VRA com adições de Pb e Cu para estudo da influência dos metais. $E_i = -1100 \text{ mV}$; $E_f = 100 \text{ mV}$; $E_d = -1200 \text{ mV}$; $t_{\text{pre}} = 120 \text{ s}$; $A_{\text{pulso}} = 50 \text{ mV}$; $\text{sens.} = 1 \mu\text{A.V}^{-1}$	70

Tabela 3.1: Outras técnicas analíticas.....	9
Tabela 3.2: Análise de variância pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear.....	24
Tabela 4.1: Relação de ensaios de qualidade da gasolina e seus métodos padrões exigidos.....	30
Tabela 4.2: Programa de aquecimento proposto por Trindade <i>et al.</i> (2006).....	33
Tabela 4.3: Dados para o planejamento fatorial para otimização do processo de digestão por radiação de microondas.....	33
Tabela 4.4: Programa de aquecimento do forno de microondas.....	34
Tabela 4.5: Dados para o planejamento experimental de Zn, Cd, Pb e Cu.....	35
Tabela 4.6: Parâmetros operacionais do ICP-OES.....	38
Tabela 4.7: Parâmetros do programa de operação e aquecimento para as determinações de Zn, Cd, Pb e Cu por GFAAS nas amostras digeridas.....	42
Tabela 5.1: Matriz fatorial 2^3 com pontos centrais para otimização do sistema eletroanalítico.....	43
Tabela 5.2: Resultados dos experimentos da matriz do planejamento fatorial.....	44
Tabela 5.3: Quadro ANOVA para a corrente do Zn.....	47
Tabela 5.4: Quadro ANOVA para a corrente do Cd.....	47
Tabela 5.5: Quadro ANOVA para a corrente do Pb.....	48
Tabela 5.6: Quadro ANOVA para a corrente do Cu.....	48
Tabela 5.7: Parâmetros otimizados para a determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu em gasolina comum por voltametria de redissolução anódica.....	55

Tabela 5.8 – Planejamento Experimental para digestão das amostras.....	62
Tabela 5.9: Quadro ANOVA para o RCC.....	65
Tabela 5.10: Parâmetros otimizados para a digestão da gasolina em sistema fechado por radiação de microondas.....	68
Tabela 5.11: Valores de concentração de Zn, Cd, Pb e Cu obtidos por ASV em amostra de gasolina digerida com a mistura nítrico peróxido.....	71
Tabela 5.12: Limites de detecção e quantificação na análise de gasolina por ASV.....	73
Tabela 5.13: Resultado da robustez variando diferentes amostras de gasolina.....	75

Lista de Abreviaturas e Siglas

ANP : Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis

AAS: *Atomic Absorption Spectrometry*

AEAC: Alcool Etílico Anidro Combustível

ANOVA: *Analysis of Variance*

APG: Analisador Portátil de Gasolina

ASTM: *American Society for Testing and Materials*

ASV: *Anodic Stripping Voltammetry*

CCD: *Central Composite Design*

curvatr: curvatura

DNC: Departamento Nacional de Combustível

DPASV: *Differential Pulse Stripping Anodic Voltammetry*

DPSA: *Derivative Potentiometric Stripping Analysis*

E_d : potencial deposição

E_p : potencial do pico

ET AAS: *Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry*

GFAAS: *Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry*

HCL: *Hollow Cathode Lamp*

IAD: Índice Anti-Detonante

ICP MS; *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*

ip: Corrente do pico

MON: *Motor Octane Number*

PSA: *Potentiometric Stripping Analysis*

QM: Quadrado Médio

RCC: *Residual Carbon Content*

RON: *Research Octane Number*

RSM: *Response Surface Methodology*

SCP: *Stripping Chronopotentiometry*

SQ: Soma dos Quadrados

SWSV: *Square-Wave Stripping Voltammetry*

t_d : tempo de deposição

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

Os grandes avanços tecnológicos obtidos, nas últimas décadas, tanto na indústria quanto na biologia e na agricultura ocasionaram a necessidade de um maior controle de qualidade de produtos e serviços. Neste contexto, o estudo da toxicidade de alguns elementos mostrou a importância do problema analítico para concentrações a níveis de traços ($\leq \mu\text{g.L}^{-1}$). Além da importância em se determinar metais tóxicos em baixas concentrações, a rapidez e abrangência destas informações são de extrema relevância para aplicação de políticas de saúde e ambientais. Como, os resíduos industriais, emissões veiculares e a contaminação por metais pesados (SILVA, 2007).

A determinação de alguns elementos como Pb, Cd, Zn e Cu é de grande interesse para a indústria petroquímica, seja pela alta toxicidade dos íons Pb^{+2} e Cd^{+2} , devido às propriedades tóxicas e cumulativas destas espécies químicas como pela importância destes elementos que podem danificar o motor pela decomposição do combustível, formação de precipitados ou promoção da corrosão de parte do motor (AUCÉLIO e CURTIUS, 2002).

Dentre os metais de maior interesse no estudo da gasolina estão o Cu, Pb, Cd, Ni, Al, Fe, Co, Hg, etc. De acordo com os trabalhos publicados em diferentes localidades do mundo, há também um grande interesse em controlar o teor de arsênio em gasolina e outros derivados do petróleo (CAMPOS *et al.*, 2002; AUCÉLIO e CURTIUS, 2002; TRINDADE *et al.*, 2006).

Alguns elementos ocorrem naturalmente no petróleo e, conseqüentemente em óleos e gasolina. Outros podem ser introduzidos durante o contato com equipamentos de destilação e refinação, estocagem ou transporte. Ainda, alguns elementos podem ser adicionados, normalmente na forma orgânica, para melhorar as características da gasolina. Assim, a combustão de combustíveis pode

liberar estes elementos à atmosfera, daí a grande importância da quantificação desses elementos, para o controle do nível desse tipo de poluição (KUMAR e GANGADHARAN, 1999).

Portanto, tornou-se cada vez mais necessária a busca crescente pelo desenvolvimento e/ou aprimoramento de técnicas suficientemente sensíveis e rápidas que permitissem a determinação simultânea de elementos em variados tipos de amostras.

Muitas técnicas foram desenvolvidas para medir esses íons de modo simultâneo em níveis muito baixos de concentração. A voltametria de redissolução anódica (ASV, *Anodic Stripping Voltammetry*) destaca-se na determinação dos elementos-traço como Zn, Cd, Pb e Cu por ser uma técnica eletroanalítica sensível, precisa, econômica e que apresenta curto tempo de realização das determinações, se comparada às outras técnicas (STADEN e MATOETOE, 2000; ANSELMINI *et al.*, 2002).

A ASV apresenta tem condições de trabalho qdevem ser otimizados para tornar as medidas reprodutíveis, incluindo os parâmetros: tempo de deposição, potencial de deposição, tamanho da gota (tamanho de gota), velocidade de rotação, purga e volume da amostra (HENZE, 2003). Assim, nas análises de metais a níveis de traço é de fundamental importância a escolha das condições experimentais (DOMINGUEZ *et al.*, 1999) e, desta forma, a otimização do sistema eletroanalítico usando planejamento experimental destaca-se pelos seguintes benefícios:

- redução do número de ensaios sem prejuízo da qualidade de informação;
- estudo simultâneo de várias variáveis, separando seus efeitos;
- representação do processo estudado através de expressões matemáticas.

Em geral, para se utilizar uma técnica eletroanalítica é necessário que as amostras sejam submetidas a algum tipo de tratamento para que estas se tornem compatíveis com a técnica. A

Introdução

escolha desses procedimentos de preparação é crítica para o sucesso de uma metodologia. Assim, vários fatores, tais como a simplicidade, custo, tempo de preparação, perigos de contaminação da amostra, fator de diluição etc. devem ser considerados.

A análise de gasolina é, geralmente, um desafio analítico devido a complexidade dessa matriz e requer procedimentos apropriados para sua preparação. O tratamento da amostra deve vislumbrar a minimização de prováveis interferências da matriz que afetam as características metrológicas do método analítico e também minimizar a carga orgânica que por sua vez, é um fator que está ligado à sensibilidade do método (MUNOZ *et al.*, 2005).

No entanto, poucos são os trabalhos que otimizam estes processos de tratamento das amostras de gasolina, mostram apenas as possibilidades e não fazem uma verificação das melhores condições para este tratamento.

Portanto, neste trabalho visamos identificar e otimizar o procedimento de preparo de amostras de gasolina para determinação simultânea de espécies metálicas por técnicas eletroanalíticas como a ASV usando as técnicas quimiométricas como ferramenta estatística.

Capítulo 2

OBJETIVO

2.1 Objetivo Geral

O presente trabalho tem como objetivo de estudar a influência dos diversos parâmetros voltamétricos na determinação simultânea de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de gasolina aplicando planejamento experimental aliado utilização da de superfícies de reposta (MSR).

2.2 Objetivos Específicos

✓ Utilizar a técnica de planejamento fatorial de segunda ordem com três variáveis (2^3), para otimizar a técnica voltamétrica verificando as condições ideais para determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de gasolina digerida, aplicando a superfície de resposta e o ajuste dos modelos por análise de variância (ANOVA);

✓ Comparar algumas técnicas de pré-tratamento de gasolina: digestão ácida em sistema aberto (refluxo) e sistema fechado (microondas) em amostras de gasolina;

✓ Estudar diferentes misturas ácidas para verificar o poder de decomposição visando melhor resposta analítica;

✓ Avaliar o procedimento de digestão em sistema fechado, em forno de microondas, utilizando a técnica de planejamento fatorial de segunda ordem com três variáveis (2^3) e aplicando a superfície de respostas e o ajuste dos modelos por análise de variância (ANOVA);

✓ Quantificar a concentração das espécies metálicas nas amostras de gasolina;

✓ Validar estatisticamente os resultados e comparar com a técnica de Espectrometria de Absorção Atômica.

Capítulo 3

FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Espécies organometálicas estão presentes nos combustíveis em baixa concentração e a emissão relativa destas espécies contribui significativamente para a poluição do meio ambiente. Desta forma o monitoramento deste impacto ambiental e a aplicação de programas de controle de qualidade dos combustíveis são de extrema importância para comercialização.

Inicialmente as técnicas espectroscópicas são as mais recomendadas para determinação de espécies metálicas em matrizes complexas, mas o seu uso torna-se restrito devido ao custo do equipamento e ao manuseio das amostras. Alguns métodos espectroscópicos foram desenvolvidos para a determinação de metais em combustíveis automotivos particularmente com chama, forno de grafite, geração de vapor e plasma indutivamente acoplado (KORN *et al.*, 2007)

3.1 Métodos Voltamétricos

A voltametria é uma técnica eletroquímica onde as informações qualitativas e quantitativas de uma espécie química são obtidas a partir do registro de curvas corrente-potencial, feitas durante a eletrólise dessa espécie em uma cela eletroquímica constituída de pelo menos dois eletrodos, sendo um deles um microeletrodo (o eletrodo de trabalho) e o outro um eletrodo de superfície relativamente grande (usualmente um eletrodo de referência). O potencial é aplicado entre os dois eletrodos em forma de varredura, isto é, variando-o a uma velocidade constante em função do tempo, sendo o potencial e a corrente resultante são registrados simultaneamente. A curva corrente versus potencial obtida é chamada de voltamograma (ALEIXO, 2008).

Como a área dos dois eletrodos é diferente, o microeletrodo se polarizará assumindo o potencial aplicado a ele. O eletrodo de

referência, por possuir uma área grande, não se polarizará, mantendo o seu potencial constante. O microeletrodo é comumente feito de um material inerte, como ouro, platina, carbono, mercúrio.

Com relação aos eletrodos de trabalho, existem diferentes tipos, variando desde o material empregado na sua construção, até sua morfologia e dimensões. Entre os eletrodos mais importantes usados em voltametria está o eletrodo de mercúrio, que pode ser empregado como eletrodo de gota pendente de mercúrio (HMDE, *Hanging Mercury Drop Electrode*), na qual a gota permanece imóvel na ponta do capilar e o voltamograma é registrado nessa única gota (ALEIXO, 2008). A corrente do microeletrodo de trabalho mercúrio é medida em função de um potencial aplicado. Quando o microeletrodo é constituído de um eletrodo gota de mercúrio, a técnica é chamada de polarografia.

Diversos métodos voltamétricos têm sido aplicados na análise de metais, sendo sua seletividade assegurada através de uma reação eletroquímica (Equação 1), onde um potencial é aplicado para reduzir o íon metálico de interesse e assim, acumular a espécie metálica no eletrodo (ALEIXO, 2008).



Com o intuito de aumentar a sensibilidade das técnicas voltamétricas foi desenvolvido o processo de pré-concentração da substância a ser determinada, pois a pré-concentração apresenta a vantagem de poder ser feita no próprio eletrodo de trabalho, sendo sob este aspecto, bastante fácil e conveniente a sua utilização (SKOOG e LEARY, 1992).

3.1.1 Voltametria de Redissolução Anódica

A técnica voltametria de redissolução é constituída essencialmente de duas etapas. A primeira etapa ou etapa de deposição (pré-concentração) envolve o acúmulo eletrolítico do analito sobre o eletrodo. Por outro lado, a segunda etapa ou etapa de redissolução (*stripping*) tem-se a dissolução do depósito (SKOOG e LEARY, 1992).

A etapa de deposição estabelecida sobre o eletrodo de trabalho é escolhida conforme a espécie a ser determinada. De acordo com a etapa de redissolução esta técnica pode ser classificada em dois tipos: anódica e catódica (SKOOG e LEARY, 1992).

Na ASV a pré-concentração é feita por deposição catódica em potencial controlado (mais negativo que o potencial de redução da espécie de interesse). A espécie alcança a superfície do eletrodo por difusão onde é reduzida e concentrada, isso quando o eletrodo de trabalho é o de gota pendente de mercúrio (SKOOG e LEARY, 1992).

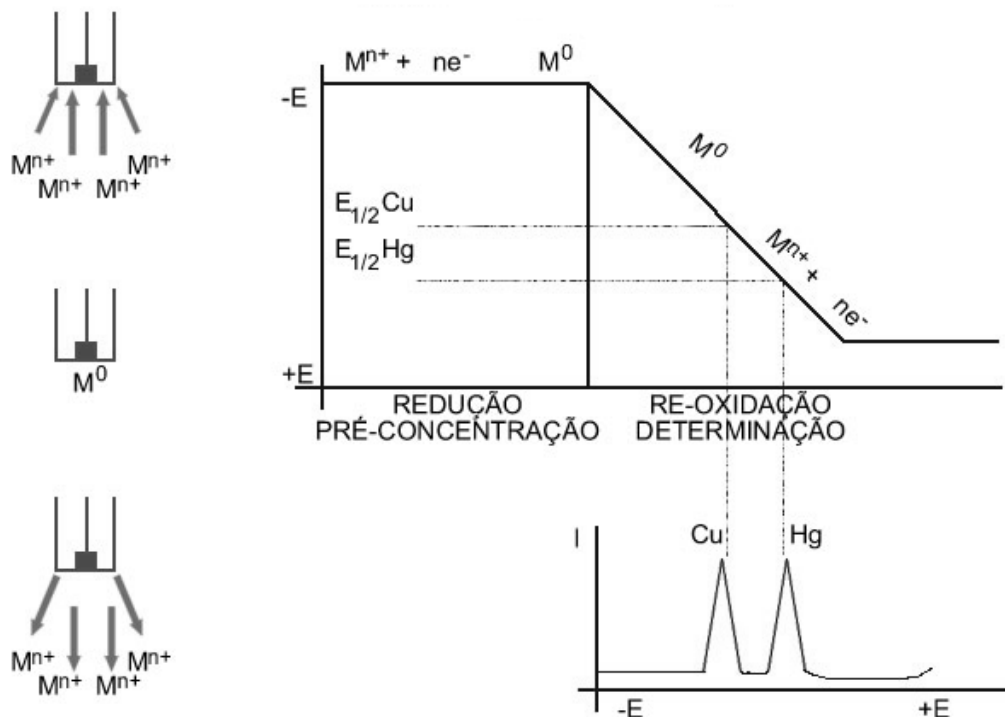


Figura 3.1: Esquema da etapa de redissolução anódica.

Na Figura 3.1 é observado que na etapa de redissolução o potencial é varrido em sentido anódico (positivo). Durante a etapa de varredura, as espécies são reoxidadas, e a corrente desenvolvida é medida em forma de pico anódico. A corrente de pico resultante é proporcional à concentração da espécie na solução. Entretanto, vários parâmetros relativos à deposição e redissolução (tempo de deposição, transporte de massa), característicos da espécie eletroativa (coeficiente de difusão, número de elétrons) e geometria do eletrodo podem influenciar a resposta (ALEIXO, 2008).

Uma das vantagens da utilização da ASV é a possibilidade de realizar a pré-concentração in-situ da substância a ser determinada e chegar a limites de detecção dos metais em várias faixas de concentração, que pode abranger desde mmol.L^{-1} até pmol.L^{-1} (WANG, 1985).

As técnicas eletroanalíticas têm se destacado na determinação de metais-traço devido a sua sensibilidade, precisão, baixo custo dos equipamentos (WANG *et al.*, 1999) e ainda a possibilidade de miniaturização dos sistemas eletroanalíticos e análise em tempo real (BRETT, 1999).

Nos últimos anos alguns trabalhos foram publicados empregando técnicas eletroanalíticas para determinação de metais em produtos derivados de petróleo. Coco *et al.* (1999) determinou Pb em amostras de gasolina com Pb, gasolina sem Pb e nafta virginal por análise de redissolução potenciométrica derivativa (DPSA, *Derivative Potentiometric Stripping Analysis*) usando eletrodo de carbono vítreo com deposição de filme de mercúrio. Foi necessário um pré-tratamento das amostras através de extração com ácido clorídrico em um extrator próprio.

A literatura mostra o desenvolvimento de metodologias para determinação de metais em gasolina demonstrando a crescente preocupação com a contaminação ambiental e monitoramento de metais-traço (Tabela 3.1).

Tabela 3.1: Outras técnicas analíticas

Técnica	Metal	LD	Referência
ICP MS	Cd	0,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$	(SAINT'PIERRE <i>et al.</i> , 2004)
	Cu	2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$	
	Fe	5,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$	
	Pb	0,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$	
	Tl	$3 \times 10^{-3} \mu\text{g.L}^{-1}$	
ASV	Pb	$2,5 \times 10^{-9} \text{mol.L}^{-1}$	(POURNAGHI-AZAR e ANSARY-FARD, 1998)
DPSA	Cu	92 ng.g^{-1}	(MUNOZ <i>et al.</i> , 2005)
	Pb	115 ng.g^{-1}	
SWV	Cu	$5 \times 10^{-10} \text{mol.L}^{-1}$	(CARDOSO <i>et al.</i> , 2007)
	Pb	$4 \times 10^{-11} \text{mol.L}^{-1}$	
AAS	Cu	0,4 $\mu\text{g.L}^{-1}$	(OLIVEIRA, 2003)
	Fe	0,3 $\mu\text{g.L}^{-1}$	
	Ni	0,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$	
	Pb	1,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$	
ET AAS	Cu	0,8 $\mu\text{g.L}^{-1}$	(ROLDAN <i>et al.</i> , 2005)
	Zn	0,1 $\mu\text{g.L}^{-1}$	
	Ni	2,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$	
	Fe	3,0 $\mu\text{g.L}^{-1}$	
GFAAS	Cu	0,65 $\mu\text{g.L}^{-1}$	(SOUSA <i>et al.</i> , 2008)

A determinação simultânea é uma das vantagens das técnicas voltamétricas e potencialmente de redissolução.

Assim, Pb e Cu foram determinados simultaneamente em amostras de óleo lubrificante (novo e usado por veículos automotivos) por análise de redissolução potenciométrica derivativa (DPS, *Derivative Potentiometric Stripping Analysis*), usando eletrodo de carbono vítreo com um filme de mercúrio fino depositado na

superfície do eletrodo (MUNOZ *et al.*, 2005). Neste caso específico as amostras foram completamente digeridas em um forno de microondas focalizadas usando uma mistura oxidante $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$.

A aplicação das técnicas eletroanalíticas em amostras complexas, com alto teor de matéria orgânica em sua composição, tais como, petróleo e seus derivados, é vista com restrições devido aos efeitos de matriz, a sobreposição de picos e formação de compostos intermetálicos. Este problema é também observado em outras amostras com alto teor de matéria orgânica, a exemplo de resíduos clínicos, ambientais e alimentícias (MUNOZ *et al.*, 2005). Todavia, tais limitações podem se contornadas com um pré-tratamento adequado da amostra, considerando-se ainda especiais cuidados com a contaminação de brancos.

3.1.2 Eletrodo de filme de mercúrio

As vantagens do uso do HMDE em ASV estão na reprodutibilidade, renovação da superfície do eletrodo, alto sobrepotencial para evolução de hidrogênio e habilidade para dissolver muitos metais. Entretanto, o seu uso tem sido questionado devido a sua alta toxicidade e volatilidade (SHERIGARA *et al.*, 2007).

Nas últimas cinco décadas, vários trabalhos sugeriram a substituição de mercúrio por outros materiais tais como, ouro, platina, irídio, bismuto e diferentes modificações do carbono. Mas nenhum deles mostrou comportamento tão favorável como o do mercúrio (ZHU *et al.*, 2007).

A aplicação de MFE (*Mercury Film Electrode*) *in situ* ou *ex situ*, produzidos na superfície do carbono vítreo para quantificar traços de metais pesados utilizando ASV é bastante difundida, seja para análise de solo, água e combustíveis (MONTERROSO *et al.*, 2004; OLIVEIRA *et al.*, 2004; ROLDAN, 2005; SHERIGARA, 2007; SERAFIM *et al.*, 2008).

O procedimento usual para a preparação do MFE ocorre através da redução da espécie Hg^{2+} para Hg^0 em um substrato condutor. No presente trabalho foi utilizado o eletrodo de carbono vítreo como substrato, cuja grande preferência deste suporte tem sido devido a sua inércia química e baixa porosidade.

O MFE são geralmente usado para ASV. O eletrodo é mais útil quando uma sensibilidade maior é desejada, proporcionando baixos limites de detecção. A alta sensibilidade é atribuída ao fato de que apenas uma quantidade de mercúrio extremamente pequena é incorporada ao filme, resultando na formação de um amálgama muito concentrado em metais durante a etapa de deposição (RAMOS, 2002)

3.2 Importância da determinação de metais e metalóides nos derivados de petróleo

A avaliação da qualidade da matéria prima e dos produtos da indústria petroquímica passa, necessariamente, pela quantificação dos elementos químicos metálicos e metalóides. Assim, com o objetivo de avaliar a qualidade dos produtos, muitas plantas petroquímicas e refinarias necessitam monitorar, cuidadosamente, traços de vários elementos químicos presentes (MCELROY *et al.*, 1998; VARNES, 1985).

O petróleo consiste, basicamente, de uma mistura de hidrocarbonetos (parafínicos, naftênicos e aromáticos). Porém, elementos metálicos e metalóides também podem ser encontrados, principalmente na forma de compostos organometálicos ou na forma de dispersão de colóides inorgânicos (DALEMOUNT, 1961). Por exemplo, V e Ni estão presentes na forma de compostos porfirínicos e/ou complexos organometálicos com ligantes tetradentados de caráter não-porfirínico. Complexos semelhantes dos elementos Fe, Cu, Zn e Co e até mesmo Hg e Cr também foram identificados. As e Sb podem estar presentes como arsinas e estibinas de baixa massa

molecular, e o Mo e Ge podem ser encontrados como sais de ácidos carboxílicos (AUCÉLIO e CURTIUS, 2002; SYCHRA *et al.*, 1981).

Nas diversas frações de petróleo e produtos derivados, os elementos podem ser introduzidos por diversas rotas. Uma delas seria durante o processo de destilação do óleo cru, onde os compostos organometálicos mais voláteis são transferidos para as suas frações mais leves. A corrosão também pode contribuir com a introdução de elementos metálicos nos derivados do petróleo, pois durante longo tempo de estocagem ou processamento, alguns desses elementos podem ser introduzidos como contaminantes devido a corrosão de tanques e equipamentos (SYCHRA *et al.*, 1981).

O emprego de catalisadores no processamento das frações, ou mesmo do óleo cru pode também ser fonte de metais e metalóides, como por exemplo, a introdução de As e Sb na gasolina devido ao uso de catalisadores para craqueamento [NAKAMOTO, 2000; SITHOLE *et al.*, 1993]. Em muitos casos, elementos metálicos e metalóides são propositadamente introduzidos em pequenas quantidades nas frações de petróleo, na forma de compostos variados, que possuem funções diversas (antioxidantes, dispersantes, inibidores de corrosão, agentes emulsificantes e antiespumantes). Por exemplo, no caso de óleos combustíveis leves, alguns compostos metálicos de Ba, Cu, Co, W, Cr ou Fe (naftenatos e alquilarilsulfonatos), são adicionados como catalisadores de combustão.

Já em óleos combustíveis pesados, além dos catalisadores de combustão, que contêm metais, inibidores de corrosão e aditivos antiatrito, sob a forma de naftenatos de Mg, Ca, Ba ou Zn, carbonatos de Ca e Mg, sulfonatos ou cloretos de Mg são tipicamente usados. Esses aditivos são colocados em pequenas quantidades não somente devido ao seu alto custo, mas também para evitar a emissão excessiva desses metais e seus compostos durante a queima dos combustíveis (SYCHRA *et al.*, 1981).

Em termos de controle da emissão de poluentes provenientes da queima de combustíveis, a determinação de elementos traços em óleo cru, óleo combustível e outras frações são de primordial importância na obtenção de uma avaliação correta de um possível impacto ambiental, principalmente considerando-se regiões de alta concentração automotiva ou nas vizinhanças de centrais termoelétricas (BETTINELLI *et al.*, 1995; LIN, 2000). No caso das termoelétricas, os elementos traço são liberados para a atmosfera na pluma de gases provenientes da queima do combustível. A quantidade dos elementos traço emitida para a atmosfera depende da eficiência de retenção na câmara de combustão, que depende de parâmetros ligados ao tipo de caldeira e de combustível utilizado, e da eficiência da coleta no precipitador eletrostático, que, por sua vez, depende da eficiência do precipitador. Quando esses parâmetros são conhecidos, o exame prévio do conteúdo do metal no óleo combustível, pode fornecer uma indicação útil sobre a concentração do elemento presente nas emissões (First General Administrative Regulation, 1986). As normas da comunidade européia sobre a emissão desses elementos derivados de usinas de combustão têm pressionado os países europeus a aprovar decretos que limitam a liberação dos elementos tóxicos para a atmosfera. Para termoelétricas que funcionam a óleo combustível, Alemanha e Itália fixaram níveis máximos de emissão para vários elementos, de acordo com sua toxicidade relativa. Por exemplo, o Ni, que representa um dos elementos a serem controlados em emissões devido aos seus efeitos mutagênicos e carcinogênicos, teve, na Itália, um limite estabelecido em 1 mg.m^{-3} de ar como o nível tolerável para a respiração. A concentração do V encontrado em combustíveis fósseis líquidos é geralmente maior do que a de Ni, embora sua toxicidade seja consideravelmente menor. No caso da legislação italiana, o limite de emissão de V é de 10 mg.m^{-3} . No caso de óleos combustíveis residuais, a queima de óleos residuais degradados contendo compostos de metais tóxicos, tais como, V, K, Na, etc, podem

produzir muitos óxidos complexos sob a forma de finas partículas de escória fundida nos gases de queima, resultando em severa poluição atmosférica e problemas de saúde humana (LIN, 2000). Lin e Chiu (1995) indicaram que a presença de pentóxido de V em óleos combustíveis acarretaria piores atomizações e reações químicas incompletas, aumentando assim, a formação de monóxido de carbono. Vouk e Piver (1983) consideraram que os sintomas carcinogênicos poderiam originar-se da queima de óleos combustíveis contendo compostos de V, Te ou Sn. Doenças incomuns ou um acréscimo do número de mortes podem também ter sido causados pela emissão destes poluentes para o ar em centros metropolitanos ou áreas de grande população (VOUK e PIVER, 1983).

A presença de espécies metálicas pode ser crítica no desempenho de combustíveis como diesel, gasolina e querosene de aviação. No caso do óleo diesel, a presença de espécies químicas contendo Cu, Fe, Ni entre outros, pode ocasionar a catálise de reações de oxidação que diminui o seu desempenho como combustível. Certas espécies metálicas e metalóides, mesmo em níveis de $\mu\text{g.L}^{-1}$, são responsáveis por catalisarem reações oxidativas em óleo diesel, gasolina, nafta e querosene, reduzindo, com isso, sua estabilidade térmica a uma extensão indesejável (EVERETT *et al.* 1974). Ni e V por exemplo, podem causar falhas em motores de combustão interna. O Ni, como um catalisador ativo de desidrogenação, modifica muito a seletividade do catalisador de quebra tipo zeólita, causando um aumento na formação de coque e hidrogênio e uma conseqüente perda de eficiência da gasolina. Em motores com alta taxa de compressão, a gasolina tende a explodir prematuramente e queimar irregularmente, produzindo uma série de explosões conhecidas como pré-ignição (batida de pino), o que leva a uma significativa perda de potência, podendo ainda causar sérios danos mecânicos à máquina (SYCHRA *at al.*, 1981).

Em unidades de refino ou de craqueamento catalítico, V, Ni, Fe e Cu presentes no óleo combustível agem como catalisadores tóxicos (venenos). V, um dos elementos traço mais significantes em óleos combustíveis em geral, produz efeitos deletérios nos revestimentos refratários, superfícies de metal de diversos fornos, caldeiras, motores e turbinas. Entre os compostos metálicos contidos em cinzas de óleos combustíveis, pentóxido de V também é considerado como componente corrosivo importante (SYCHRA *et al.*, 1981).

Outros derivados importantes do petróleo são os óleos lubrificantes, os quais são empregados para lubrificar superfícies metálicas em contato em sistemas mecânicos. Para terem suas propriedades realçada e atender aos requisitos para aplicações especiais, devem conter alguns aditivos à base de compostos de um ou mais dos seguintes elementos: P, Ba, Ca, Mg, Zn, Sb, Ni, B, Cd, Hg, Mo, Se, Sn e Cr. Estes aditivos exercem funções diversas (antioxidantes, dispersantes, antidesgastes, detergentes, etc) e são comumente compostos organometálicos cujos ligantes são dietilcarbamatos e sulfonatos. A concentração destes elementos, que pode atingir o nível de porcentagem (m:m), é determinada na caracterização do produto e pelo controle de qualidade. Nos óleos lubrificantes, podem estar presentes metais na forma de quelatos (dietilfosfatos de Zn, Cd, Fe, Bi e Pb), acetilacetatos de alguns metais de transição (Ti, Mn, Fe, Co e Ni) ou na forma de O,O – dialquil diaril ou alquil aril ditiofosfato (DDP) de alguns metais (Zn, Ca, Ba, Ni, Sb, Bi, Cd, Fe, Pb, Ag) (SYCHRA *et al.*, 1981). Porém, no caso específico desses derivados, mais importante do que a quantificação de metais no produto a ser utilizado é o monitoramento da variação da quantidade de alguns elementos chave no óleo lubrificante usado (SYCHRA *et al.*, 1981; EISENTRAUT *et al.*, 1984; KING *et al.*, 1984). Em geral, a presença de certos elementos metálicos no óleo lubrificante pode ser associada com o desgaste de partes específicas dos dispositivos mecânicos (BELMAN, 1986). Os

elementos refratários podem ser definidos como aqueles que possuem pontos de ebulição acima de 2600 °C ou aqueles elementos que formam óxidos ou carbetos e óxidos de alto ponto de fusão (acima de 3000 °C) durante o processo de atomização (GONCALVES *et al.*, 1998).

Os componentes metálicos dos motores e turbinas sofrem um desgaste contínuo mesmo em condições normais de operação. O constante atrito que envolve partes metálicas, altas temperaturas, pressão (desgaste físico) e corrosão causada por agentes químicos (desgaste químico), são os principais causadores desses desgastes. O desgaste físico origina partículas metálicas com diferentes tamanhos (da ordem de alguns micrômetros) enquanto que, o desgaste químico, pode originar não apenas partículas metálicas, mas também, espécies organometálicas solúveis, dependendo do tipo e severidade do desgaste. O tamanho da partícula e a concentração do metal no óleo lubrificante usado, diferem de acordo com o elemento e dependem do tipo e tempo de uso do motor e do óleo no motor, e da eficiência do filtro de óleo, caso este seja usado. Na medida em que o motor funciona, a concentração de resíduo de metais aumenta, lentamente, devido ao desgaste normal. Este leve aumento indica que todos os componentes do motor estão funcionando normalmente. Contudo, se a concentração de um ou mais metais aumentar subitamente, é possível que algum componente esteja sofrendo desgaste excessivo. Tais partículas, que aparecem no óleo lubrificante, vão para coletores, filtros e sensores, podendo causar sérios danos e posterior falha do motor (ORTNER *et al.*, 2002). Este tipo de deterioração traz prejuízos econômicos em diversas áreas da economia como a indústria e serviços, e é particularmente perigoso quando se leva em consideração o transporte aéreo ou terrestre de passageiros. Assim, um exato monitoramento da concentração e, mais especificamente da variação da concentração de certos elementos chave em função do tempo, no óleo usado na lubrificação desses mecanismos pode indicar as condições do equipamento e de

seus componentes, possibilitando a maximização da sua vida útil através da implementação de programas de manutenção preventiva que podem proporcionar considerável redução de custos.

3.2.1 Preparação de amostras para análise de metais traços

Em geral, para utilizar uma técnica eletroanalítica é necessário que as amostras sejam submetidas a algum tipo de tratamento para que estas se tornem compatíveis com a técnica utilizada (BRUTTEL e SCHÄFER, 1992). A escolha desses procedimentos de preparação é crítica para o sucesso de uma metodologia. Assim, vários fatores tais como a simplicidade, custo, tempo de preparação, perigos de contaminação da amostra, fator de diluição etc, devem ser considerados (OLIVEIRA, 2003). Em especial, as análises de petróleo e seus derivados são geralmente, um desafio analítico devido à complexidade dessas matrizes, que possuem características tais como: alta volatilidade e/ou viscosidade e requerem procedimentos apropriados para sua preparação. Esse tipo de análise requer o uso de padrões adequados, que proporcionem exatidão e precisão dos resultados através de boa correlação entre os sinais de padrões e da amostra.

O tratamento das amostras de gasolina deve minimizar a carga de matéria orgânica do meio reacional reduzindo prováveis interferências da matriz que podem afetar algumas características do método analítico. Muitos procedimentos têm sido utilizados para tratar amostras de derivados de petróleo, antes da medida.

3.2.1.1 *Decomposição por via úmida*

O método de decomposição por via úmida é útil para oxidar todos os compostos orgânicos presentes na amostra e através do aquecimento controlado e da adição de ácidos ou outros reagente oxidantes, promover a decomposição dos mesmos.

Em geral, a decomposição de materiais orgânicos ou biológicos por via úmida implica em aquecimento da amostra, na presença de um ácido mineral oxidante concentrado, de mistura de ácidos oxidantes, ou mistura de um ácido oxidante com peróxido de hidrogênio (*NORMAS Analíticas Do Instituto Adolfo Lutz, 1976*).

Torna-se possível oxidar completamente a maioria das amostras, deixando os elementos a serem determinados na solução ácida em formas inorgânicas simples e apropriadas para análise, se os ácidos forem suficientemente oxidantes, e se o aquecimento for feito a temperaturas elevadas, durante um período de tempo adequado.

O método da decomposição por via úmida é muito usado quando existe a necessidade de determinação de concentrações muito baixas de algum analito, porque muitos elementos de interesse são convertidos em cátions inorgânicos simples não voláteis, que permanecem no meio ácido.

Em sistemas abertos, as seguintes observações devem ser lembradas para a decomposição de materiais orgânicos e biológicos, quanto à escolha do ácido ou mistura ácida (KRUG, 1999):

a) É muito difícil oxidar amostras completamente utilizando somente HNO_3 (este ácido tem o menor ponto de ebulição e é o mais moderado dos três ácidos oxidantes). Se por um lado o baixo ponto de ebulição do azeótropo ($120\text{ }^\circ\text{C}$) facilita a remoção do ácido nítrico após a oxidação, por outro a baixa temperatura limita a sua eficiência oxidativa. Altas temperaturas são necessárias para possibilitar maior eficiência nas quebras das ligações carbono-carbono das moléculas orgânicas.

b) HClO_4 apresenta alto poder de oxidação, mas quando utilizado isoladamente, torna-se muito perigoso devido ao risco iminente de explosão, pela formação de percloratos instáveis. Na prática, recomenda-se usar sempre o ácido perclórico em combinação com outro ácido (em geral utiliza-se após a adição de ácido nítrico).

c) H_2SO_4 seria o mais útil dos três ácidos para ser usado sozinho, face ao seu elevado ponto de ebulição, mas o processo de oxidação é bastante lento. Na maioria dos casos H_2SO_4 é utilizado em combinação com HNO_3 , HClO_4 ou H_2O_2 .

As misturas ácidas mais usadas em digestão por via úmida são: nítrico-perclórica, nítrico-sulfúrica, nítrico-peróxida, nítrico-clorídrica, nítrico-perclórica-peróxido (KNAPP, 1998).

Quando se utiliza esta via de decomposição em sistema aberto podem ocorrer perdas por volatilização. Outro fator que se deve levar em consideração é que os sistemas abertos não fornecem interação entre a temperatura e pressão, sendo inferior o poder de digestão para amostras com alto teor de matéria orgânica (HURT e GIBBINS, 1994), pois a temperatura estará limitada pelo ponto de ebulição do ácido mineral utilizado.

Os resultados analíticos devem ser suficientemente reprodutíveis e exatos, e isto só acontece se as amostras forem preparadas cuidadosamente, com todo rigor analítico, incluindo a decomposição de toda matéria orgânica que compõe a amostra. Este é um fato bem conhecido, uma vez que baixas concentrações de constituintes orgânicos podem interferir em técnicas espectroanalíticas e eletroanalíticas, e isto significa obtenção de falsos resultados (HURT e GIBBINS, 1995).

Para eliminar os problemas relacionados com as diferenças do sinal analítico entre diferentes espécies de um mesmo analito e minimizar problemas relacionados com as matrizes complexas, a mineralização das amostras com mistura de ácidos inorgânicos fortes tem sido uma alternativa bastante utilizada. A decomposição ácida facilita o procedimento de calibração por possibilitar o uso de soluções padrão aquosas como referência, já que as propriedades físicas e químicas da amostra tratada neste meio são similares às dos padrões aquosos. Componentes da matriz também são decompostos em espécies mais simples, minimizando a possibilidade de interferências (KINGSTON e JASSIE, 1986).

Quando se aplica microondas no preparo de amostras, deve-se utilizá-la em conjunto com ácidos minerais, devido a influência dos dipolos das moléculas na absorção das microondas.

Devido às características dielétricas dos líquidos, é gerado o aquecimento das amostras, podendo-se criar, com isto, uma ampla corrente de convecção térmica a qual agitará e destruirá os filmes superficiais, ficando esta nova superfície exposta à solução contendo o(s) ácido(s), o que provocará a dissolução da amostra (KRUG, 1999).

As reações são controladas pela temperatura dos ácidos, enquanto que a pressão no frasco digestor é dada pela combinação das pressões parciais do ácido, da água contida no ácido e na amostra e dos gases obtidos no processo de decomposição.

O forno de microondas utilizado na digestão de amostras pode ser um forno comum, mas o perigo de ocorrer uma explosão é eminente devido o descontrole da temperatura, e principalmente, de pressão, ocasionada pela liberação de gases da reação química (NORMAS Analíticas do Instituto Adolfo Lutz, 1976).

Nos fornos de microondas atuais a temperatura é medida com uma sonda de infravermelho, acoplada a um computador digital, programado para controlar a operação do magnetron (KRUG, 1999). Desde a primeira aplicação das microondas como fonte de energia para a digestão ácida por Abu-Samra em 1975, as aplicações têm crescido exponencialmente.

Um ponto negativo para a análise utilizando microondas é a pequena massa de amostra que utiliza-se para digestão, menos de 1,0 g, devido às altas pressões obtidas por massas superiores. Mas, este valor pode variar um pouco, dependendo da natureza da amostra. Como é realizado em ambiente fechado, esse procedimento minimiza riscos de contaminação pela atmosfera e pelos reagentes utilizados para decomposição pois estes são requeridos em pequenas quantidades (KORN *et al.*, 2003; BULDINI *et al.*, 2002).

Alguns trabalhos mostram a tentativa em apresentar um procedimento de decomposição para os produtos derivados de petróleo para posterior determinação em sistema eletroanalítico. Assim, Munoz (2006) propôs um tratamento rápido de baixo custo, eficiente e alternativo para determinação simultânea de Pb e Cu em amostras de óleo lubrificante, após uso em motores veiculares, por voltametria de redissolução com onda quadrada (SWSV, *Square-wave stripping Voltammetry*) utilizando eletrodo filme fino de ouro (manufaturado de discos compactos). As amostras de óleo lubrificante foram tratadas por um sistema de extração com agitação por ultra-som assistido com uma mistura 1:1 (v/v) HCl_{conc.} e H₂O₂ com 30 minutos de exposição.

Munoz, em 2007, comparou o uso de diferentes fornos de microondas para decomposição de óleo cru e óleo diesel para determinação de Cu, Pb, Hg e Zn. Foi usado forno de microondas focalizadas com mistura H₂SO₄-HNO₃-H₂O₂, operando à pressão atmosférica, e um forno de microondas com frascos fechados com a mistura HNO₃-H₂O₂, operando a altas pressões. As técnicas Voltametria de redissolução com onda quadrada (SWSV) e cronopotenciometria de redissolução (SCP, *Stripping Chronopotentiometry*) com eletrodo filme de ouro foram aplicadas para determinação de Cu, Pb e Hg. A técnica potenciometria de redissolução anódica (PSA, *Potentiometric Stripping Analysis*) com filme de mercúrio depositado sob eletrodo de carbono vítreo foi aplicada para determinação de Cu, Pb e Zn.

3.2.1.2 Emulsificação da amostra

Emulsões são sistemas heterogêneos contendo uma fase líquida, dispersa na forma de microgotas, em uma segunda fase líquida. Os componentes das emulsões têm pouca ou nenhuma solubilidade mútua, resultando em sistema de estabilidade limitada que são mantidos por meios mecânicos (agitação dos componentes)

ou por um terceiro componente que pode ser um surfactante (agente tensoativo) ou solvente comum aos dois componentes imiscíveis. Alguns autores fazem distinção entre emulsão e microemulsões, baseado nas características físico-químicas e no tamanho das gotículas. Assim, microemulsões são sistemas formados por dispersão de gotas microscópicas e por isso são opticamente transparentes e termodinamicamente mais estáveis (EISENTRAUT *et al.*, 1984).

O preparo de amostras de derivados de petróleo na forma de emulsão é um procedimento atrativo por ser extremamente simples e rápido. Aucelio *et al.* (2000) utilizou procedimentos analíticos assistidos por ultra-som visando o preparo de emulsões e determinação de elementos-traço em diferentes tipos de produtos derivados do petróleo por espectrofotometria de absorção atômica (AAS, *Atomic Absorption Spectrometry*). Em Cardoso (2007) as amostras de gasolina foram preparadas com uma mistura dos componentes gasolina, propan-1-ol e água, na proporção 25:60:15 (v/v/v), usando SWSV com eletrodo de carbono vítreo para determinação de Cu e filme de bismuto depositado em eletrodo de carbono vítreo para determinação de Pb.

Brandão *et al.* (2008) propôs um método de tratamento da gasolina, diesel e nafta por microemulsão de três-componentes: amostra:propan-1-ol:solução aquosa de HNO₃. A composição da microemulsão foi otimizada por um planejamento de composto central e o Mn foi determinado por Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite

3.3 Planejamento Experimental

O planejamento experimental é uma ferramenta essencial no desenvolvimento de novos processos e no aprimoramento de processos em utilização. Um planejamento adequado permite também a redução da variabilidade de resultados, a redução de tempos de análises e dos custos envolvidos (MASSART *et al.*, 1990;

MONTGOMERY, 1980; BUTTON, 2005). Aplicações rotineiras de métodos quimiométricos afluem da literatura em química analítica, mas apenas uma pequena fração desta literatura está sendo dedicada ao campo da eletroquímica e eletroanalítica. Embora o número de grupos que empregam métodos quimiométricos em eletroquímica e eletroanalítica seja limitado, progressos têm sido verificados (BROWN e BEAR, 1993).

Planejamento fatorial é um tipo de planejamento experimental que é de grande utilização em investigações preliminares quando se deseja saber se determinados fatores têm ou não influência sobre a resposta desejada, e não se está preocupado com uma descrição muito rigorosa dessa influência (NETO *et al.*, 1995).

A metodologia de superfície de resposta (RSM, *Response Surface Methodology*) é uma técnica de otimização baseada no emprego de planejamentos fatoriais (NETO *et al.*, 1995) e tem sido usada com grande sucesso na modelagem de diversos processos. Uma superfície de resposta é um gráfico que mostra o comportamento da resposta como função de dois ou mais fatores. A superfície de resposta oferece uma maneira conveniente de visualizar como fatores afetam as medidas do sistema (BEZERRA, 2008).

Para obter dados que devem ser empregados no modelo, os planejamentos composto central (CCD, *Central Composite Design*) são muito convenientes para ajustar o modelo polinomial completo de segunda ordem (MASSART *et al.*, 1990).

A análise estatística do planejamento central múltiplo é mais elaborada que análise de um planejamento fatorial, pois permite detectar alguma impropriedade do modelo que está sendo ajustado (falta de ajuste) (OLIVERO *et al.*, 1995).

A otimização do pré-tratamento da amostra é um passo crucial e pode gerar grande número de experimentos no modo univariado e ainda leva ao alto consumo de reagentes e tempo. O número de experimento pode ser reduzido usando algumas

ferramentas quimiométricas como planejamento fatorial (BOX *et al.*, 1978) e sua variância, também planejamento fatorial fracionado (LOUKAS, 1998)

A análise de variância pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear nos parâmetros é descrito resumidamente na Tabela 3.2.

Tabela 3.2: Análise de variância pelo método dos mínimos quadrados de um modelo linear

Fonte de variação	Soma Quadrática	graus de liberdade	Média Quadrática	Valor de F
Regressão	$SQ_R = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	p-1	$MQ_R = \frac{SQ_R}{p-1}$	$F = \frac{MQ_R}{MQ_r}$
Resíduos	$SQ_r = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \hat{y}_i)^2$	n-p	$MQ_r = \frac{SQ_r}{n-p}$	-
Falta de ajuste	$SQ_{faj} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (\hat{y}_i - \bar{y}_i)^2$	m-p	$MQ_{faj} = \frac{SQ_{faj}}{m-p}$	$F = \frac{MQ_{faj}}{MQ_{ep}}$
Erro Puro	$SQ_{ep} = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-m	$MQ_{ep} = \frac{SQ_{ep}}{n-m}$	-
Total	$SQ_T = \sum_i^m \sum_j^{n_i} (y_{ij} - \bar{y}_i)^2$	n-1	-	-

i e j = níveis de experimentação

n_i = número de repetições no nível i

m = número de níveis distintos da variável independente

n = $\sum n_i$ = número total de observações

p = número de parâmetros do modelo

\hat{y}_i = valor estimado ou previsto pelo modelo ajustado, para a variável resposta em função do nível do fator

y_i = valor experimental observado na variável resposta ou variável dependente, em função do nível da variável independente

\bar{y}_i = valor médio de y_i

F = distribuição F de Snedecor com graus de liberdade das somas de quadrados envolvidos.

Para facilitar a leitura da Tabela 3.2, faz-se necessário definir alguns parâmetros:

Soma Quadrática da Regressão (SQ_R): representa a soma dos desvios das previsões feitas pelo modelo, em relação à média global.

Soma Quadrática Residual (SQ_r): representa a soma das diferenças entre os valores observados e os valores previstos.

Soma Quadrática Total (SQ_T): representa a soma dos desvios dos valores observados, em relação à média global.

A Soma Quadrática Total pode ser expressa pela Equação 2:

$$SQ_T = SQ_R + SQ_r \quad (\text{Eq. 2})$$

Conclui-se pela Equação 2 que em um modelo bem ajustado, a SQ_T deve ser aproximadamente igual à SQ_R. O coeficiente de determinação do modelo (R²) é dado pela Equação 3, e o seu valor percentual representa a variação explicada pelo modelo aplicado.

$$R^2 = \frac{SQ_R}{SQ_T} \quad (\text{Eq. 3})$$

A máxima variação explicável pelo modelo é expressa pela Equação 4, e é descrita conforme ilustrado abaixo:

$$\text{Máx. variação explicável (\%)} = \frac{SQ_T - SQ_{ep}}{SQ_T} \quad (\text{Eq. 4})$$

Os valores obtidos para a variação explicável e a máxima variação explicável, juntamente com os valores de F calculados e F tabelados (ANEXO 1) para a regressão e a falta de ajuste, indicam a qualidade do modelo utilizado.

3.3.1 Metodologia de superfície de resposta

A RSM é essencialmente um conjunto de técnicas estatísticas usadas em pesquisas, com a finalidade de determinar as melhores condições e dá maior conhecimento sobre a natureza de certos fenômenos.

A RSM vem sendo estudada por estatísticos desde 1970, sendo utilizada na etapa de otimização propriamente dita. Sua aplicação permite selecionar a combinação de níveis ótimos na obtenção da melhor resposta para uma dada situação. Então, usando a metodologia, é possível aproximar um modelo empírico a uma relação (inicialmente desconhecida ou conhecida) entre os fatores e as respostas do processo.

Neste método são realizados planejamentos fatoriais para cujos resultados são ajustados modelos matemáticos. Estas etapas, conhecidas como etapas de deslocamento e modelamento, podem ser repetidas quantas vezes forem necessárias até que se atinja uma região ótima (máximo ou mínimo) da superfície estudada. A modelagem normalmente é feita ajustando-se modelos lineares ou quadráticos a resultados experimentais obtidos a partir de planejamentos experimentais. O modelamento ocorre em busca do caminho de máxima inclinação de um determinado modelo, sendo o caminho onde a resposta varia de forma mais pronunciada (BARROS *et al.*, 2007).

O relacionamento entre as respostas e os níveis de fatores busca atingir um dos objetivos: estabelecer uma descrição de como uma resposta é afetada por um número de fatores em alguma região de interesse; estudar e explorar a relação entre várias respostas; localizar e explorar a vizinhança de resposta.

A RSM é útil quando o pesquisador não conhece a relação exata entre os fatores. Dentre as vantagens da metodologia, a principal é que seus resultados são resistentes aos impactos de condições não ideais, como erros aleatórios e pontos influentes,

porque a metodologia é robusta. Outra vantagem é a simplicidade analítica da superfície de resposta obtida, pois a metodologia gera polinômios. Em geral, polinômios de duas ou mais variáveis, são funções contínuas. Assim, torna-se absolutamente fácil o uso de métodos tradicionais de otimização em processos ou sistemas modelados por superfícies de resposta. Principalmente quando o processo tem muitas variáveis afetando a resposta.

A técnica do planejamento fatorial, junto com a metodologia da superfície de resposta vem se mostrando eficiente para quantificar o impacto das incertezas dos reservatórios na previsão da produção. O método do planejamento fatorial possibilita estimar o impacto das incertezas e é útil para a melhor compreensão do sistema, permitindo a análise individual do efeito de cada variável na resposta desejada (RODRIGUES e IEMMA, 2005).

Capítulo 4

METODOLOGIA

O presente trabalho foi dividido em três etapas distintas. A primeira compreende a otimização do sistema eletroanalítico para determinação simultânea de Zn, Cd, Pb e Cu por voltametria de redissolução anódica no modo diferencial de pulso (DPASV). Para tanto foi utilizado o planejamento fatorial, que é indicado para definir quais os fatores mais importantes e estudar os efeitos sobre a resposta analítica.

Na etapa seguinte foi otimizado o procedimento de pré-tratamento da amostra para a determinação dos metais, visando melhor decomposição da matéria orgânica e permitindo, desta forma, melhor eficiência no método proposto. Para verificação das condições ótimas do pré-tratamento utilizou-se a resolução do sinal analítico e o teor de metal determinado. Os procedimentos otimizados foram: o estudo das misturas ácidas, avaliando a melhor decomposição da matéria orgânica; a influência da pureza analítica dos reagentes, permitindo menor contaminação possível ao sistema e comparação do sistema de decomposição em sistema aberto (refluxo) e fechado (microondas), para verificar possíveis perdas de metais por evaporação. A otimização do sistema fechado por radiação de microondas foi feita através de planejamento fatorial usando o teor de carbono residual como resposta analítica.

A última etapa envolveu a aplicação e caracterização do método proposto e avaliação do eletrodo de filme de mercúrio como um método alternativo.

4.1 Soluções e reagentes

Na execução dos trabalhos experimentais empregou-se água destilada previamente purificada em sistema NANOPURE, modelo Branstead. Assim, todas as soluções foram preparadas por simples dissolução de uma massa do reagente em água destilada. Os

Metodologia

reagentes utilizados foram os seguintes: HNO₃, HClO₄, H₂O₂, NaOH (MERCK) e uréia (Reagen).

Padrões MERCK (TITRISOL) de 1000 mg.L⁻¹ de Zn, Pb, Cu e Cd foram utilizadas como solução estoque. As demais soluções padrões foram preparadas a partir de diluições destas soluções estoque.

Todos os procedimentos analíticos foram acompanhados dos respectivos brancos analíticos.

4.2 Procedimento experimental

4.2.1 Limpeza do material e vidrarias

Os diversos materiais de vidro foram imersos em solução de ácido nítrico 10% (v:v) por 24 h. Antes da utilização eram lavados com água destilada para retirar o excesso de ácido e em seguida com água destilada previamente purificada num sistema da NANOPURE.

4.2.2 Coleta da amostra

A amostra de gasolina foi coletada em posto de venda de combustíveis do município de São Luís - MA, no mês de fevereiro de 2006, e, para o estudo de validação do método proposto, avaliação da robustez, 5 amostras foram coletadas no mês de novembro de 2008.

4.2.3 Parâmetros físico-químicos

As amostras de gasolina em estudo foram selecionadas de acordo com os parâmetros de qualidade controlados e especificados pela Agência Nacional de Petróleo (ANP). E para a avaliação da qualidade da gasolina foram feitos ensaios regulares sob métodos padrão que constam na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Relação de ensaios de qualidade da gasolina e seus métodos padrões exigidos.

ENSAIOS	MÉTODOS
Aparência – aspecto e/ou cor	Visual
Cor - <i>American Society for Testing and Materials</i> (ASTM)	ASTM D1500
Composição quanto ao tipo de hidrocarbonetos	ASTM D 1319
Teor de Álcool Etílico Anidro Combustível (AEAC)	NBR 13992
Densidade 20°C	ASTM D 4052
Destilação	ASTM D 86
<i>Motor Octane Number</i> (MON)	ASTM D 2700
<i>Research Octane Number</i> (RON)	ASTM D 2699
Benzeno	ASTM D 6277

Fonte: Portaria ANP nº 309/2001 (Anexo 2)

Os pontos de destilação das gasolinas foram determinados utilizando-se um destilador automático HDA modelo 637 e 628 marca Herzog, e equipado com uma proveta graduada de 100 mL, com base metálica, marca Herzog. Para comparação com o sistema automático, utilizou-se um destilador manual HDA modelo 620 (Herzog).

A densidade das gasolinas foi determinada utilizando-se um densímetro de acordo com a norma BR 5995, DMA 450/500, equipado com um termômetro conforme a norma NBR 5994.

Para a determinação do teor de AEAC, MON, RON, IAD, olefinas, saturados e aromáticos utilizou-se um analisador portátil de gasolina modelo IROX-2000 (Grabner) e a cor ASTM da gasolina foi determinada utilizando-se um colorímetro Kochker Orbeco-Hellige equipado com discos coloridos de comparação.

4.2.4 Digestão da gasolina

A digestão foi realizada com a finalidade de decompor totalmente a amostra e permitir a determinação do teor total dos metais. Inicialmente foram realizados os experimentos para otimização das misturas ácidas para a decomposição por via úmida sob aquecimento em sistema aberto (refluxo). Optou-se por otimizar este procedimento com misturas ácidas em sistema aberto para evitar possíveis explosões em sistema fechado, por se tratar de mistura perigosa devido ao ácido perclórico e por trabalhar sob altas pressões.

4.2.4.1 Digestão nítrico-peróxido em sistema aberto – sistema de refluxo

No balão de fundo redondo adicionou-se 0,4 mL da amostra, acrescentando-se 4 mL de ácido nítrico concentrado (65%) e 2,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% m:v (nesta etapa a amostra foi clarificada pela dissolução dos sais formados durante o aquecimento), montando-se em seguida o sistema de refluxo com condensador de Allihn tipo bola. Deixou-se em repouso por aproximadamente 12 h. No dia seguinte iniciou-se o processo de aquecimento com manta aquecedora durante 10 h à uma temperatura controlada de 120 °C, deixando-a esfriar em seguida. Transferiu-se o volume final para um balão volumétrico de 25,0 mL aferindo o menisco com água purificada.

4.2.4.2 Digestão nítrico-perclórico em sistema aberto – sistema de refluxo

Repetiu-se o procedimento anterior colocando no balão 0,4 mL da amostra, seguido da adição de 4,0 mL de ácido nítrico concentrado (65%) e 2,0 mL de ácido perclórico. O processo de aquecimento durou 5 h a uma temperatura controlada de 120 °C,

Metodologia

deixando-a resfriar em seguida. O volume final obtido foi transferido para um balão volumétrico de 25,0 mL completando-se com água purificada.

4.2.4.3 Digestão nítrico-perclórico-peróxido em sistema aberto – sistema de refluxo

Repetiu-se o procedimento para digestão nítrico-peróxido colocando no balão 0,4 mL da amostra acrescentando-se 3 mL de ácido nítrico concentrado (65%), 1,5 mL de ácido perclórico e 1,5 mL de peróxido de hidrogênio. O processo de aquecimento durou 5 h a uma temperatura controlada de 120 °C, deixando-a resfriar em seguida. Transferindo-se o volume final para um balão volumétrico de 25 mL aferindo o menisco com água destilada.

4.2.4.4 Digestão nítrico-peróxido em sistema fechado – forno de microondas.

Para a digestão das amostras de gasolina em sistema fechado com microondas como fonte de energia foi utilizado um sistema convencional de digestão com cavidade MULTIWAVE 3000 (Anton Paar) equipado de um rotor com 4 fracos de quartzo. Na primeira fase deste trabalho utilizou-se o programa de aquecimento proposto por Trindade *et. al.* (2006) conforme consta na Tabela 4.2.

Tabela 4.2: Programa de aquecimento proposto por Trindade *et al.* (2006).

Etapa	Tempo (min)	Potência (W)	Ventilação
1	2	0 – 500	1
2	15	500 – 500	1
3	2	500 – 1000	1
4	20	1000 – 1000	1
5	5	0	3

Para a otimização da digestão por via úmida assistida por microondas foi elaborado um planejamento experimental com o software *STATISTICA 7.0*. O modelo escolhido foi o fatorial completo com ponto central onde as variáveis otimizadas foram: “potência máxima do equipamento”, “tempo de exposição à potência máxima” e “volume de ácido nítrico” empregado na digestão, com níveis máximos e mínimos indicados na Tabela 4.3.

Tabela 4.3: Dados do planejamento fatorial para otimização do processo de digestão por radiação de microondas.

Variáveis	Nível Menor	Nível Maior	Ponto Central	Unidade
Potência máxima (x)	700	900	800	W
Tempo de potência máxima (y)	2,0	6,0	4,0	min
Volume de HNO ₃	1,0	3,0	2,0	mL

Um novo programa de aquecimento foi sugerido para digestão das amostras de gasolina conforme se pode observar na Tabela 4.4. Em todos os experimentos empregou-se amostras de 0,2 mL as quais foram colocadas diretamente nos frascos de quartzo, sendo e posteriormente adicionados 2,0 mL de peróxido de hidrogênio 30% (m:v).

Tabela 4.4: Programa de aquecimento do forno de microondas.

Etapa	Potência (W)	Tempo (min)	Ventilação
1	300-300	4	1
2	300-500	6	1
3	-	-	1
4	-	15	3

Para a avaliação da influência de cada variável na região experimental estudada, foi aplicada a análise de variância (ANOVA) nos dados obtidos com a resposta anaquítica selecionada, teor de carbono residual (RCC). O objetivo do uso da ANOVA é comparar a variação devido a mudança dos níveis das variáveis com a variação devida ao acaso (erro experimental) ou resíduos (LOPES e HOFFMAN, 1999). Sendo assim, para um nível de confiança de 95%, qualquer variável que apresentar um valor de p maior de 0,05 (5%) apresenta efeito significativo (NETO, 2002).

4.2.5 Determinação dos metais por ASV

A caracterização inorgânica das amostras foi feita utilizando-se a técnica ASV no modo pulso diferencial (DPASV), em amostras previamente digeridas tanto em sistema aberto com em sistema fechado.

A determinação da concentração dos metais foi feita em um sistema analisador voltamétrico BAS, modelo CV-50W composto dos acessórios: Controlled Growth Mercury Electrode (CGME), modelo 898 com célula de três eletrodos:

↳ Eletrodo de trabalho constituído pela gota pendente de mercúrio;

Metodologia

- ↪ Eletrodo de referência constituído por Ag/AgCl, KCl saturado;
- ↪ Eletrodo auxiliar: fio de platina.

O oxigênio dissolvido nas soluções analisadas por voltametria foi removido mediante passagem de nitrogênio ultra-puro, por um período mínimo de 5 min. Entre as adições sucessivas de padrão ou amostra, o tempo de purga de nitrogênio foi de 2 min.

A agitação foi realizada empregando-se um agitador magnético acoplado ao analisador voltamétrico com velocidade de aproximadamente 400 rpm.

Para otimização do sistema voltamétrico foi realizado um planejamento experimental com o software *STATISTICA 7.0*. O modelo escolhido foi o fatorial completo com ponto central. Alguns fatores são considerados de maior importância na influência do sinal analítico, sendo para isso, escolhidos os seguintes parâmetros: tempo de deposição, pH e potencial de deposição, utilizando-se um planejamento fatorial em dois níveis mínimo (-) e máximo (+), usando a corrente de pico dos metais Zn, Cd, Pb e Cu como resposta analítica.

Para a escolha dos valores dos níveis dos fatores em estudo foi realizado um estudo univariado e juntamente com dados encontrados na literatura escolheu-se os valores aplicados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5: Dados para o planejamento experimental de Zn, Cd, Pb e Cu.

Variáveis	Nível Menor	Nível Maior	Ponto Central	Unidade
Potencial de deposição	-1300	-1100	-1200	mV
pH	1,0	5,0	3,0	
Tempo de deposição	60	120	90	s

Para a avaliação da influência de cada variável na região experimental estudada, foi aplicada a análise de variância (ANOVA, *Analysis of Variance*) nos dados obtidos, tendo como respostas a corrente dos metais Zn, Cd, Pb e Cu. O objetivo do uso da ANOVA é comparar a variação devido a mudança dos níveis das variáveis com a variação devida ao acaso (erro experimental) ou resíduos. Sendo assim, para um nível de confiança de 95%, qualquer variável que apresentar um valor de p maior de 0,05 (5%) apresenta efeito significativo.

Para a determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu procedeu-se da seguinte forma: na célula eletroquímica, adicionava-se 5 mL da amostra digerida, a pH ~ 1 , que foi primeiramente deaerada com nitrogênio super seco por 2 min. Em seguida, aplicava-se o potencial de deposição ao eletrodo de trabalho (EGPM) sob agitação constante, durante um tempo de 120 s. Após o tempo de repouso, era iniciada a etapa de varredura anódica de potencial. Em seguida foram feitas as seguintes adições de alíquotas de: 25, 50, 75 e 100 μL de solução estoque de concentração $1 \times 10^{-5} \text{ mol L}^{-1}$, $1 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$, $5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ e $2,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ de Zn, Cd, Pb e Cu, respectivamente.

O potencial de deposição (E_d) foi definido em -1100mV. O tempo de deposição (t_d) dos metais foi de 120 s com sensibilidade de $1 \mu\text{A.V}^{-1}$.

Para as medidas de pH foi utilizado um pH-metro DIGIMED modelo BMPH-PV

4.2.6 Determinação de Cd, Pb e Cu por ASV usando eletrodo filme de mercúrio.

Visando utilizar menores quantidades de mercúrio, do que a necessária para a formação das gotas pendentes do HDME, utilizou-se o eletrodo de carbono vítreo quimicamente modificado com filme

Metodologia

de mercúrio. Para obtenção de superfície limpa, o eletrodo de carbono vítreo foi submetido a um polimento manual, em suspensão de alumina de 0,3 μm . Em seguida o eletrodo foi lavado com água purificada e, logo após, submetido ao banho ultra-som durante 10 min, para remoção de possíveis partículas de alumina da superfície do eletrodo.

A deposição eletroquímica do filme de mercúrio foi realizada aplicando um potencial de -0,1 V no eletrodo de carbono vítreo por 5 min em 5 mL de uma solução 1 mmol L^{-1} de Hg (II) e 0,1 mol L^{-1} de HNO_3 . (Munoz *et al.*, 2005)

Os parâmetros operacionais para quantificação de Pb, Cd e Cu nas amostras de gasolina digeridas em forno de microondas foram os mesmos utilizados por Munoz *et al.* (2005), que determinou simultaneamente Pb e Cu em amostras de óleo combustível.

4.2.7 Determinação do teor de carbono residual por ICP-OES

Para a determinação do carbono residual nas amostras de gasolina digeridas em forno de microondas foi utilizado um Espectrômetro de Emissão Ótica com Plasma Indutivamente Acoplado (ICPOES, *Inductively Coupled Plasma Optic Emission*), Perkin Elmer, Optima 4300 Series com os parâmetros operacionais do equipamento listados na Tabela 4.6.

Uma curva analítica foi usada as seguintes concentrações: 0,05; 0,10; 0,25; 0,5 e 2,5% (m:v) de C usando uma solução de uréia 5 % (m:v), preparada em meio ácido 5% (v:v HNO_3), como solução estoque.

Tabela 4.6: Parâmetros operacionais do ICP-OES.

Parâmetros	
Potencia da fonte de radiofrequência	1100 W
Fluxo do nebulizador	0,8 mL.min ⁻¹
Fluxo gás auxiliar	15 L min ⁻¹
Fluxo gás do plasma	1,8 L.min ⁻¹
Fluxo do gás da amostra	0,8 L.min ⁻¹
Número de replicatas	3
Módulo de integração	Área
Padrão de Carbono	Uréia
Linha espectral (axial)	193,025 nm

4.2.8 Validação do método analítico

Para validação do procedimento foram avaliados os seguintes parâmetros: especificidade, robustez, linearidade, limite de quantificação, limite de detecção, precisão e exatidão para determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de gasolina digerida.

4.2.8.1 Especificidade

É a capacidade que o método possui de medir exatamente um composto em presença de outros componentes tais como impurezas, produtos de degradação e componentes da matriz. Em se tratando de determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu por técnicas voltamétricas é possível a formação de compostos intermetálicos entre o Zn e Cu

Para o estudo da influência dos metais, foi contaminada uma amostra de gasolina digerida nítrico-peróxido com $2,5 \times 10^{-10}$ mol.L⁻¹ de Zn; $1,0 \times 10^{-11}$ mol.L⁻¹ de Cd; $1,25 \times 10^{-10}$ mol.L⁻¹ de Pb e

Metodologia

$2,5 \times 10^{-11}$ mol.L⁻¹ de Cu. E foram feitas adições de padrão para verificar o comportamento de cada metal separadamente.

4.2.8.2 Linearidade

É a capacidade de um método analítico de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado (BARROS, 2002).

O teste foi realizado a partir de três curvas autênticas, construídas pelas adições de: 25, 50, 75 e 100 µL de solução estoque de concentração 1×10^{-5} mol.L⁻¹, 1×10^{-6} mol.L⁻¹, 5×10^{-6} mol.L⁻¹ e $2,5 \times 10^{-6}$ mol.L⁻¹ de Zn, Cd, Pb e Cu, respectivamente.

4.2.8.3 Precisão

Precisão é a avaliação da proximidade dos resultados obtidos em uma série de medidas de uma amostragem múltipla de uma mesma amostra. A precisão costuma ser expressa como repetibilidade, precisão intermediária ou reprodutibilidade. A repetibilidade constitui a precisão estudada no mesmo laboratório, em pequeno intervalo de tempo (mesmo dia, analista e equipamento). A precisão intermediária é expressa pela variação entre resultados obtidos em dias diferentes pelo mesmo laboratório. A reprodutividade é estudada entre diferentes laboratórios, em diversas localidades do mundo, utilizando o mesmo conjunto de amostras (BARROS, 2002).

A precisão do método proposto foi feita através da repetibilidade e precisão intermediária. Para avaliar a repetibilidade do método foram feitas três determinações consecutivas, de uma gasolina digerida, em um mesmo dia. A avaliação da precisão intermediária foi realizada através de determinação da concentração dos metais, em um amostra de gasolina digerida, para a verificação

da repetibilidade em três diferentes dias, tendo um dia de intervalo entre as análises.

4.2.8.4 Exatidão

Exatidão do método analítico é o grau de concordância entre o valor médio obtido de uma série de resultados e o valor de referência aceito. Exatidão pode ser demonstrada pela comparação dos resultados obtidos com material de referência certificado ou com outro método validado cujo erro sistemático é sabidamente não significativo. Outra forma de investigação é comparar a média dos resultados obtidos com a média obtida do programa interlaboratorial, ou ainda por meio de estudos de recuperação de quantidades conhecidas do analito adicionado na matriz limpa da amostra ou ainda na matriz da amostra (BARROS, 2002).

Devido a falta de material de referência para gasolina, a exatidão foi avaliada pelo teste de recuperação, analisando-se em triplicata amostras fortificadas com adição de $0,07 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Zn, Pb, Cu e $0,12 \mu\text{g.L}^{-1}$ de Cd, antes do processo de pré-tratamento sendo assim determinadas as suas curvas analíticas para o estudo de recuperação.

A exatidão também foi medida pela comparação da determinação dos metais feitas pela técnica GFAAS.

4.2.8.5 Limite de Detecção e Limite de Quantificação

Limite de detecção é a menor quantidade do analito presente em uma amostra que pode ser detectada, porém não necessariamente quantificada, sob as condições experimentais estabelecidas (BARROS, 2002).

Limite de quantificação é a menor quantidade do analito em uma amostra que pode ser determinada com precisão e exatidão aceitáveis sob as condições experimentais estabelecidas.

O limite de detecção (LD) e limite de quantificação (LQ), para os elementos em estudo foram calculados considerando-se $LD=3 s/b$ e $LQ=10 s/b$, onde "b" é a inclinação da curva de calibração, "s" corresponde ao desvio padrão calculado a partir de cinco leituras do branco da amostra. Os números 3 e 10 correspondem a um valor estatístico eleito de acordo com o nível de confiabilidade de 99,7%.

4.2.8.6 Robustez

A robustez é a medida da capacidade que o método apresenta em se manter inalterado através de pequenas, mas deliberadas modificações em seus parâmetros e fornecer indicações de segurança durante o uso normal (BARROS, 2002). Para validação do método foram analisadas seis diferentes amostras de gasolina e foram realizadas análises das amostras digeridas pelo método de digestão em microondas otimizado em três replicatas.

4.2.9 Determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostra digeridas por GFAAS.

A concentração dos metais Zn, Cd, Pb e Cu foi determinada em um Espectrofotômetro de Absorção Atômica com Forno de Grafite modelo AA50 (VARIAN) seguindo os parâmetros apresentados na Tabela 4.7, conforme Ryan (1997). As amostras digeridas com diferentes misturas ácidas foram diluídas de 250 a 500 vezes de acordo com a concentração do metal. Para a determinação de Pb foi utilizado 5 g nitrato de paládio como modificador químico.

Tabela 4.7: Parâmetros do programa de operação e aquecimento para as determinações de Zn, Cd, Pb e Cu por GFAAS nas amostras digeridas.

Parâmetros Instrumentais				
	Zn	Cd	Pb	Cu
λ (nm)	213,9	228,8	217,0	324,8
Resolução espectral (nm)	1,0	0,5	0,5	0,5
Tipo de lâmpada	HCL*	HCL*	HCL*	HCL*
Corrente da lâmpada (mA)	1,0	4,0	10,0	4,0

Parâmetros de Aquecimento para o Atomizador			
Etapa	Temperatura (°C)	Tempo (s)	Vazão do Gás
Secagem 1	85	5,0	3,0
Secagem 2	95	40,0	3,0
Secagem 3	120	10,0	3,0
Pirolise	300 ^{Zn} ; 250 ^{Cd} ; 800 ^{Cu} ; 400 ^{Pb}	8,0	3,0
Atomização	1900 ^{Zn} ; 1800 ^{Cd} ; 2300 ^{Cu} ; 2100 ^{Pb}	4,8	0,0
Limpeza	1900 ^{Zn} ; 1800 ^{Cd} ; 2300 ^{Cu} ; 2100 ^{Pb}	2,0	3,0

*HCL = lâmpada de catodo oco

Capítulo 5

RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Otimização do sistema eletroanalítico

O sistema eletroanalítico é influenciado por diferentes parâmetros operacionais, como por exemplo os selecionados para estudo neste trabalho, sendo construída uma matriz de planejamento como mostrada Tabela 5.1, onde se observa as combinações dos níveis das variáveis. Seguindo-se a ordem aleatória dos experimentos obteve-se as respostas analíticas (corrente do pico) para cada metal e seus respectivos potenciais (E_p), como pode ser observado na Tabela 5.2.

Tabela 5.1: Matriz fatorial 2^3 com ponto central para otimização do sistema eletroanalítico.

Ordem	Variáveis independentes		
	Potencial de deposição (mV)	Tempo de deposição (s)	pH
1	-1300	60	1
2	-1300	60	5
3	-1100	60	1
4	-1100	60	5
5	-1300	120	1
6	-1300	120	5
7	-1100	120	1
8	-1100	120	5
9	-1200	90	3

Tabela 5.2: Resultados dos experimentos da matriz do planejamento fatorial.

Ordem	Variáveis dependentes (corrente do pico /A)			
	Zn Ep ~ -970mV	Cd Ep ~ -560mV	Pb Ep ~ -360mV	Cu Ep ~ 100mV
1	$3,16 \times 10^{-8}$	$5,78 \times 10^{-8}$	$1,02 \times 10^{-9}$	$8,74 \times 10^{-10}$
2	$9,43 \times 10^{-8}$	$8,02 \times 10^{-8}$	$2,37 \times 10^{-9}$	$1,21 \times 10^{-7}$
3	$8,83 \times 10^{-8}$	$5,77 \times 10^{-8}$	$1,70 \times 10^{-8}$	$2,14 \times 10^{-8}$
4	$9,18 \times 10^{-8}$	$7,36 \times 10^{-8}$	$6,72 \times 10^{-9}$	$1,06 \times 10^{-7}$
5	$2,12 \times 10^{-7}$	$5,06 \times 10^{-8}$	$2,50 \times 10^{-8}$	$1,01 \times 10^{-7}$
6	$1,36 \times 10^{-7}$	$4,40 \times 10^{-8}$	$3,74 \times 10^{-9}$	$1,10 \times 10^{-7}$
7	$1,77 \times 10^{-7}$	$1,13 \times 10^{-7}$	$2,71 \times 10^{-8}$	$9,97 \times 10^{-8}$
8	$8,11 \times 10^{-8}$	$6,99 \times 10^{-8}$	$4,07 \times 10^{-9}$	$9,32 \times 10^{-8}$
9	$1,18 \times 10^{-7}$	$6,28 \times 10^{-8}$	$1,41 \times 10^{-8}$	$8,14 \times 10^{-8}$

A análise de variância aplicada aos resultados da matriz de planejamento (Tabela 5.2) é mostrada no gráfico de Pareto na Figura 5.1. Observa-se nesses gráficos que a curvatura (curvatr) não apresenta efeito significativo a 95% de confiança. Isto mostra que o modelo linear relacionado ao planejamento fatorial de dois níveis descreve adequadamente as relações entre as variáveis envolvidas e as respostas.

Utilizando a corrente do Zn como resposta, observa-se que somente o potencial de deposição não apresenta efeito significativo e o tempo de deposição é a única variável que apresenta efeito significativo e positivo, ou seja, melhores valores de corrente do pico de Zn são obtidos no nível maior estabelecido no planejamento. O mesmo comportamento foi observado para as outras respostas analíticas e esta variável só não apresenta efeito significativo para a corrente do Cd.

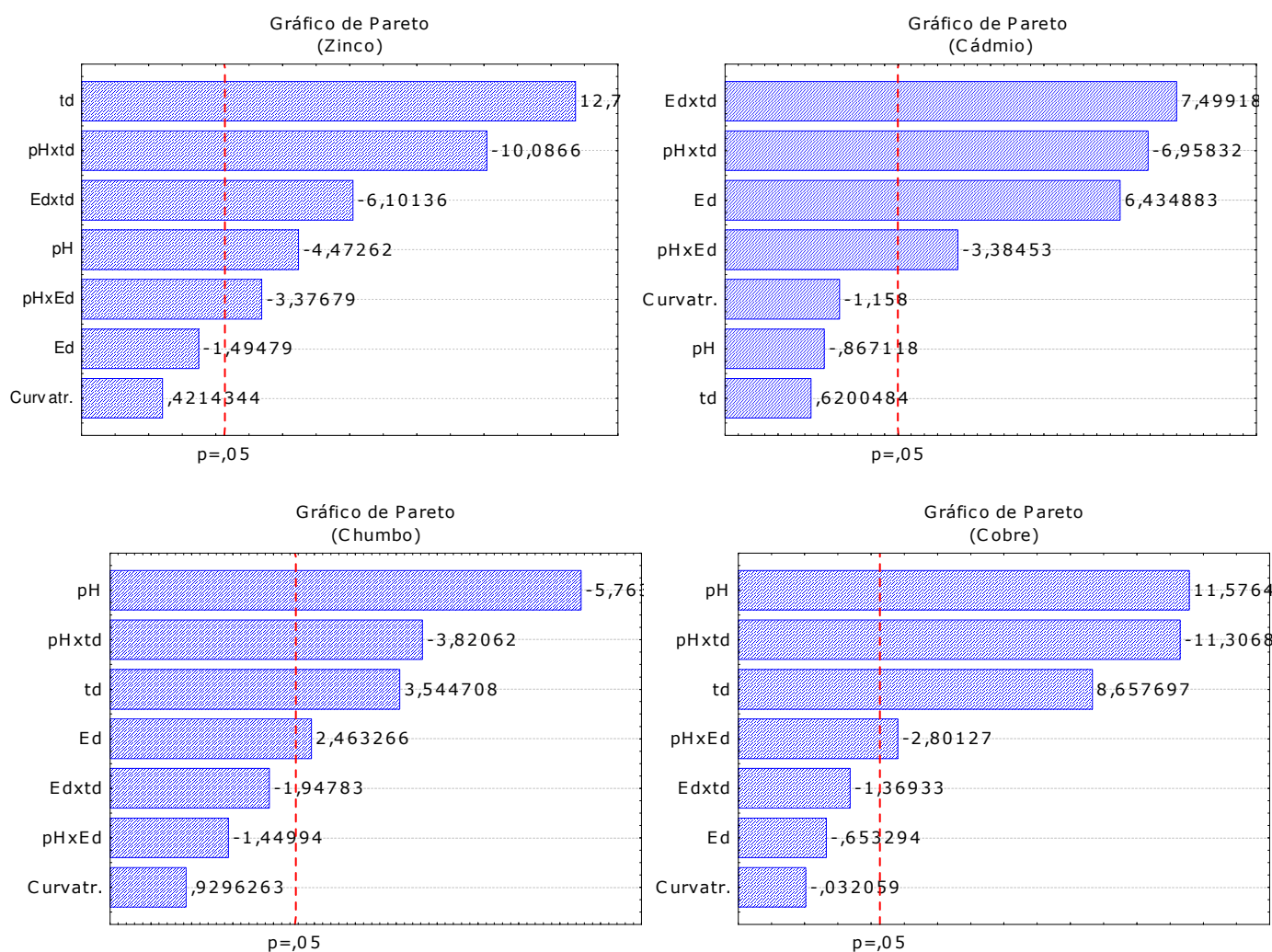


Figura 5.1: Gráfico de Pareto para os metais Zn, Cd, Pb e Cu.

Na Figura 5.2 são ilustradas graficamente as variações dos efeitos principais pH, tempo de deposição e potencial de deposição em função de seus níveis. Os gráficos dos efeitos ajudam a perceber melhor as variáveis que são significativas nas respostas analíticas e também o comportamento na faixa dos níveis estudados. Para a observação dos melhores valores encontrados de cada efeito tem-se com a maior corrente do pico, como por exemplo, para o metal Zn observa-se melhor resultado para tempo de deposição igual a 120 s (nível maior estabelecido) e também que esta variável apresenta um efeito significativo devido a grande inclinação da reta mostrando uma variação acentuada na resposta analítica.

Resultados e Discussão

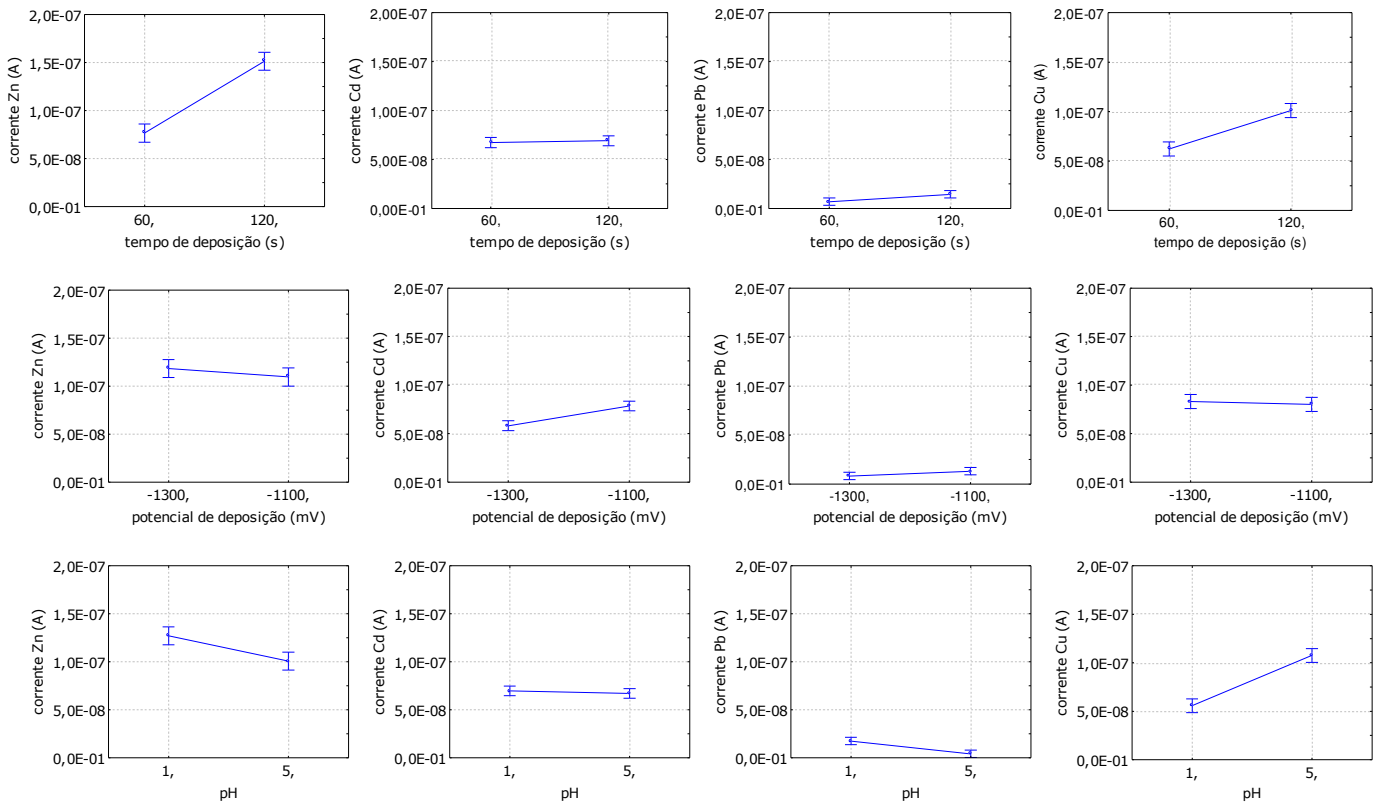


Figura 5.2: Gráficos de efeitos principais das variáveis para cada metal em estudo.

As Tabelas 5.3, 5.4, 5.5 e 5.6 apresentam os valores encontrados para análise de variância mostrando os fatores destacados em vermelho que possuem valores de F acima de 5,12, os quais podem ter os seus níveis considerados como significativos, isto é, existe diferença entre escolher o nível maior ou menor para estes fatores. Se esta diferença existe, então, pode-se dizer também que o fator é significativo. Tal fato é confirmado pelo valor-p quando este for menor que 0,05.

Tabela 5.3: Quadro ANOVA para a corrente do Zn.

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade (v)	Quadrado médio (QM)	Valor F	Valor-p
Curvatr	$2,46 \times 10^{-17}$	1	$2,46 \times 10^{-17}$	0,1776	0,683325
pH	$2,77 \times 10^{-15}$	1	$2,77 \times 10^{-15}$	20,0043	0,001549
Ed	$3,10 \times 10^{-16}$	1	$3,10 \times 10^{-16}$	2,2344	0,169179
td	$2,25 \times 10^{-14}$	1	$2,25 \times 10^{-14}$	162,0537	0,000000
pHxEd	$1,58 \times 10^{-15}$	1	$1,58 \times 10^{-15}$	11,4027	0,008168
pHxtd	$1,41 \times 10^{-14}$	1	$1,41 \times 10^{-14}$	101,7402	0,000003
Edxtd	$5,16 \times 10^{-15}$	1	$5,16 \times 10^{-15}$	37,2266	0,000179
Falta de ajuste	$3,77 \times 10^{-16}$	1	$3,77 \times 10^{-16}$	2,7170	0,133687
Erro	$1,25 \times 10^{-15}$	9	$1,39 \times 10^{-16}$		
Total	$4,81 \times 10^{-14}$	17			
R²	0,96619				

Tabela 5.4: Quadro ANOVA para a corrente do Cd.

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade (v)	Quadrado médio (QM)	Valor F	Valor-p
Curvatr	$5,35 \times 10^{-17}$	1	$5,35 \times 10^{-17}$	1,34097	0,276668
pH	$3,00 \times 10^{-17}$	1	$3,00 \times 10^{-17}$	0,75189	0,408401
Ed	$1,65 \times 10^{-15}$	1	$1,65 \times 10^{-15}$	41,40772	0,000120
td	$1,53 \times 10^{-17}$	1	$1,53 \times 10^{-17}$	0,38446	0,550600
pHxEd	$4,57 \times 10^{-16}$	1	$4,57 \times 10^{-16}$	11,45504	0,008069
pHxtd	$1,93 \times 10^{-15}$	1	$1,93 \times 10^{-15}$	48,41824	0,000066
Edxtd	$2,24 \times 10^{-15}$	1	$2,24 \times 10^{-15}$	56,23772	0,000037
Falta de ajuste	$2,22 \times 10^{-16}$	1	$2,22 \times 10^{-16}$	5,56131	0,042724
Erro	$3,59 \times 10^{-16}$	9	$3,99 \times 10^{-17}$		
Total	$6,96 \times 10^{-15}$	17			
R²	0,91658				

Tabela 5.5: Quadro ANOVA para a corrente do Pb.

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade (v)	Quadrado médio (QM)	Valor F	Valor-p
Curvatr	$1,84 \times 10^{-17}$	1	$1,84 \times 10^{-17}$	0,86421	0,376825
pH	$7,08 \times 10^{-16}$	1	$7,08 \times 10^{-16}$	33,21255	0,000272
Ed	$1,29 \times 10^{-16}$	1	$1,29 \times 10^{-16}$	6,06768	0,035965
Td	$2,68 \times 10^{-16}$	1	$2,68 \times 10^{-16}$	12,56495	0,006268
pHxEd	$4,48 \times 10^{-17}$	1	$4,48 \times 10^{-17}$	2,10231	0,181014
pHxtd	$3,11 \times 10^{-16}$	1	$3,11 \times 10^{-16}$	14,59712	0,004086
Edxtd	$8,09 \times 10^{-17}$	1	$8,09 \times 10^{-17}$	3,79404	0,083256
Falta de ajuste	$2,49 \times 10^{-17}$	1	$2,49 \times 10^{-17}$	1,16554	0,308401
Erro	$1,92 \times 10^{-16}$	9	$2,13 \times 10^{-17}$		
Total	$1,78 \times 10^{-15}$	17			
R²	0,87806				

Tabela 5.6: Quadro ANOVA para a corrente do Cu.

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade (v)	Quadrado médio (QM)	Valor F	Valor-p
Curvatr	$8,21 \times 10^{-20}$	1	$8,21 \times 10^{-20}$	0,0010	0,975124
pH	$1,07 \times 10^{-14}$	1	$1,07 \times 10^{-14}$	134,0131	0,000001
Ed	$3,41 \times 10^{-17}$	1	$3,41 \times 10^{-17}$	0,4268	0,529901
Td	$5,99 \times 10^{-17}$	1	$5,99 \times 10^{-17}$	74,9557	0,000012
pHxEd	$6,27 \times 10^{-16}$	1	$6,27 \times 10^{-16}$	7,8471	0,020670
pHxtd	$1,02 \times 10^{-14}$	1	$1,02 \times 10^{-14}$	127,8436	0,000001
Edxtd	$1,50 \times 10^{-16}$	1	$1,50 \times 10^{-16}$	1,8751	0,204092
Falta de ajuste	$9,33 \times 10^{-17}$	1	$9,33 \times 10^{-17}$	1,1679	0,307937
Erro	$7,19 \times 10^{-16}$	9	$7,99 \times 10^{-17}$		
Total	$2,85 \times 10^{-14}$	17			
R²	0,97153				

Para a determinação simultânea dos metais em gasolina comum digerida, os fatores selecionados são importantes e não podem ser otimizados separadamente. O ajuste do modelo é expresso s valores de coeficiente de determinação (R^2), que são

iguais a 0,96619; 0,91658; 0,87806 e 0,97153 respectivamente para Zn, Cd, Pb e Cu. Pode ser observado no gráfico da Figura 5.3 os valores observados versus os valores previstos que mostra a qualidade do ajuste do modelo estudado, juntamente com os valores de R^2 próximo a unidade, demonstra que a modelagem foi adequada, visto que os valores estão próximos da reta vermelha e os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, ou seja, desvios positivos e negativos estão na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso.

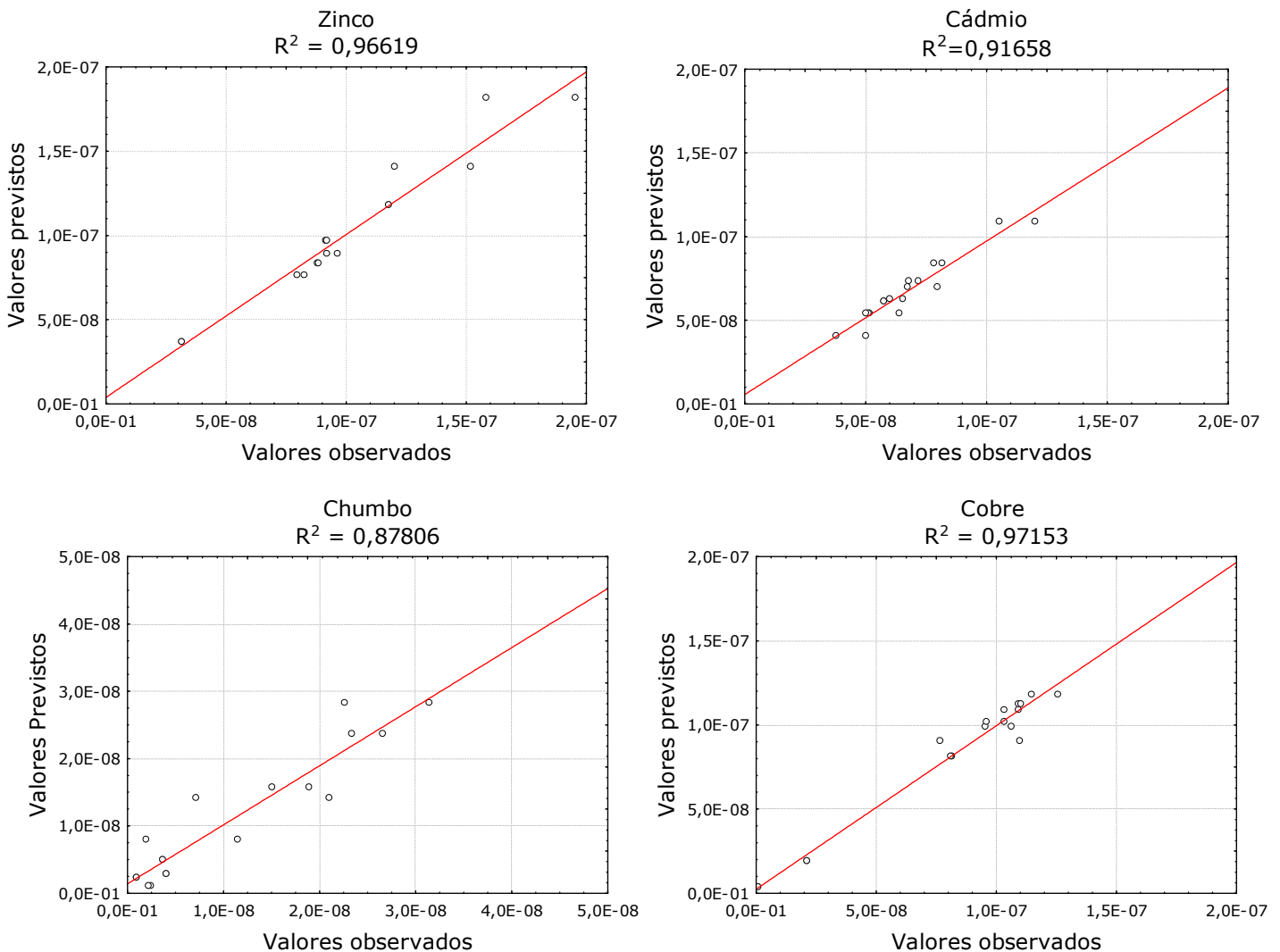


Figura 5.3: Distribuição dos resíduos: Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o rendimento na determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu.

Utilizando o “software” Statistic 7,0 um modelo ajustado é construído para a superfície de resposta dos metais em estudo. A superfície do modelo não pode ser obtida diretamente devido a presença de três fatores independentes e do fator dependente, desta maneira, fixa-se a variável que possui menor significância na resposta, um correspondendo ao nível mais alto do planejamento e outro ao nível mais baixo e obtem-se, portanto, duas superfícies de resposta para cada variável fixada.

Para o metal Zn o potencial de deposição (E_d) é a variável que apresenta menor significância (Tabela 5.3), portanto quando é fixado o valor do potencial de deposição em seu nível mais baixo (-1300 mV) do planejamento obtem-se o modelo, representado pela Equação 5 e que representa a relação do tempo de deposição (t_d), pH e corrente de pico (i) e a superfície de resposta do modelo (Figura 5.4).

$$i = 6,60 \times 10^{-7} - (2,17 \times 10^{-10} \text{ pH}) - (44,51 \times 10^{-10} t_d) - [4,97 \times 10^{-11} (-1300) \text{ pH}] - (4,95 \times 10^{-10} \text{ pH} t_d) - [5,99 \times 10^{-12} (-1300) t_d - 8,4 \times 10^{-7}] \quad (5)$$

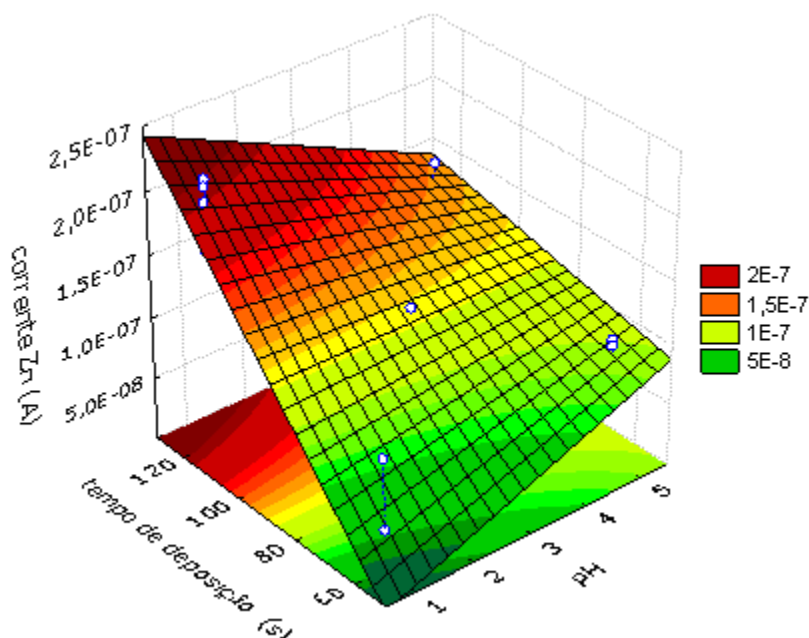


Figura 5.4: Gráfico de superfície de resposta para o Zn, com potencial de deposição fixo em -1300 mV.

Quando é fixado o valor do potencial de deposição em seu nível mais alto do planejamento obtem-se o modelo, conforme representado pela Equação 6, que representa a relação do tempo de deposição (t_d), pH e corrente do pico (i) e a superfície de resposta do modelo (Figura 5.5).

$$i = 6,60 \times 10^{-7} - (2,17 \times 10^{-9} \text{pH}) - (4,45 \times 10^{-9} t_d) - [4,97 \times 10^{-11} (-1100) \text{pH}] - (4,95 \times 10^{-10} \text{pH} t_d) - [5,99 \times 10^{-12} (-1100) t_d] - 7,1 \times 10^{-7} \quad (6)$$

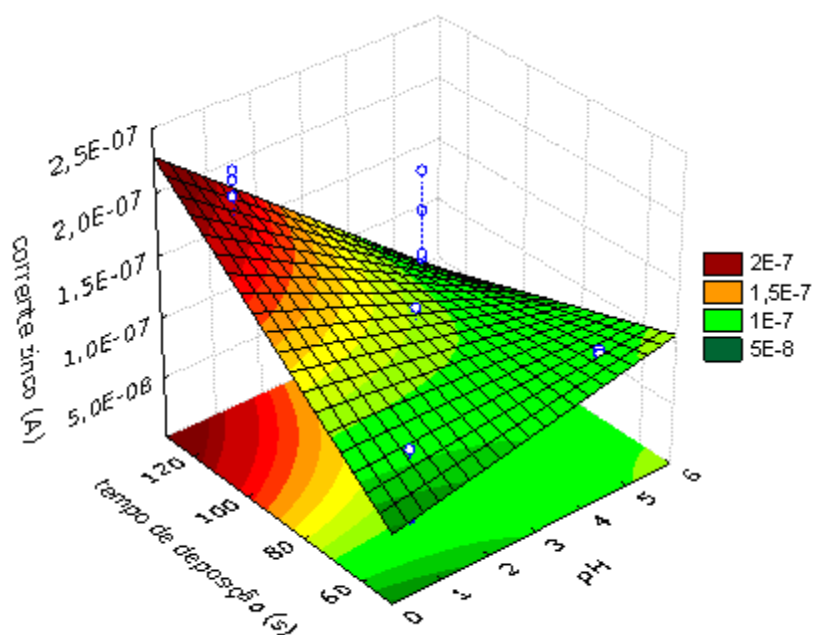


Figura 5.5: Gráfico de superfície de resposta para o Zn, com potencial de deposição fixo em -1100 mV.

Para o metal Zn a corrente de pico apresenta valores mais altos na região de tempo de deposição em seu nível maior e o pH em seu nível menor enquanto o potencial de deposição não apresenta significância acentuada na resposta, pois o modelo apresentado pelas Equações 5 e 6 não apresenta muita diferença quando o potencial de deposição é mudado do nível maior para o nível menor.

O potencial de deposição (E_d) é a única variável que apresentou significância para o metal Cd (Tabela 5.4) e fica claro para observação da Figura 5.2 no gráfico dos efeitos, que o maior

nível desta variável é o que apresenta melhores valores da corrente de pico. As demais variáveis apresentam pouca significância.

Para o Pb todas as variáveis são significantes e a interação entre o pH e o tempo de deposição é a única significativa (Tabela 5.5), portanto, fixa-se o valor do potencial de deposição em seu nível mais baixo do planejamento obtendo-se o modelo, apresentado pela Equação 7, sendo a superfície de resposta do modelo apresentada na Figura 5.6.

$$i = 1,34 \times 10^{-7} - (6,75 \times 10^{-9} \text{pH}) - (5,42 \times 10^{-10} \text{td}) - [8,37 \times 10^{-12} (-1300) \text{pH}] - (7,35 \times 10^{-11} \text{pHtd}) - [7,50 \times 10^{-13} (-1300) \text{td}] - 1,6 \times 10^{-7} \quad (7)$$

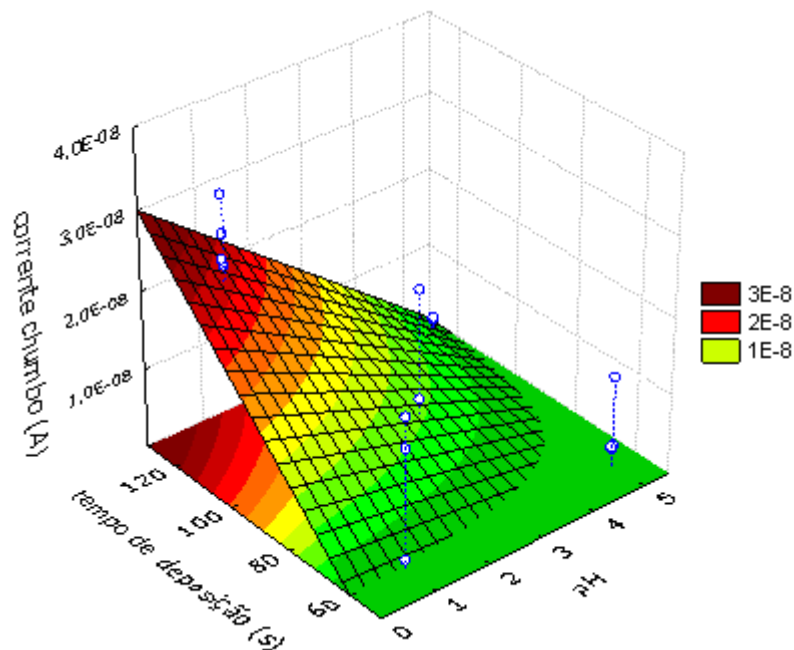


Figura 5.6: Gráfico de superfície de resposta para o Pb, com potencial de deposição fixo em -1300 mV.

Quando é fixado o valor do potencial de deposição em seu nível mais alto do planejamento obtem-se o modelo apresentado pela Equação 8 e a superfície de resposta do modelo é apresentada na Figura 5.7.

$$i = 1,34 \times 10^{-7} - (6,75 \times 10^{-9} \text{pH}) - (5,42 \times 10^{-10} \text{td}) - [8,37 \times 10^{-12} (-1100) \text{pH}] - (7,35 \times 10^{-11} \text{pHtd}) - [7,50 \times 10^{-13} (-1100) \text{td}] - 1,5 \times 10^{-7} \quad (8)$$

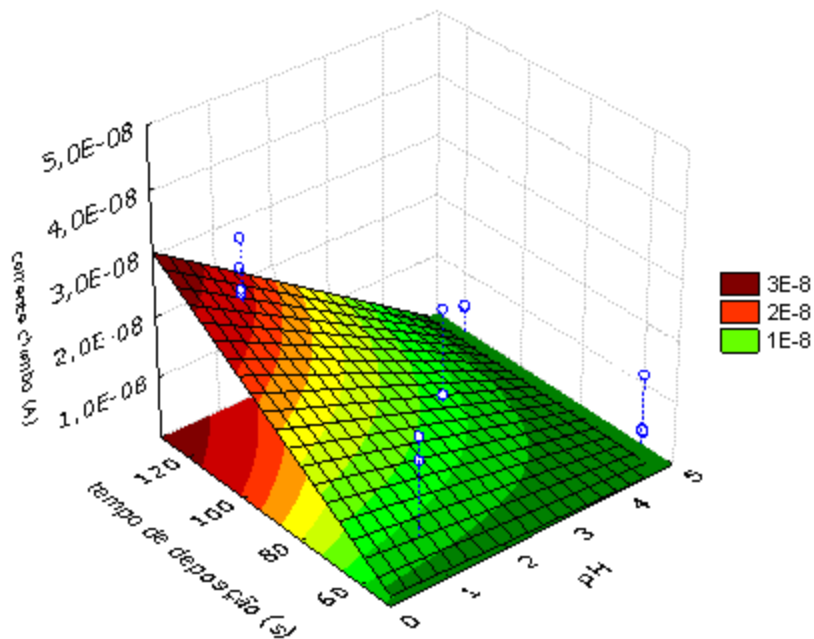


Figura 5.7: Gráfico de superfície de resposta para o Pb, com potencial de deposição fixo em -1100 mV.

Para o metal Pb a corrente de pico apresenta os valores mais altos na região de tempo de deposição em seu nível maior e o pH em seu nível menor enquanto o potencial de deposição não apresenta significância acentuada na resposta, pois o modelo apresentado pelas Equações 7 e 8 não apresenta muita diferença quando o potencial de deposição é mudado do nível maior para o nível menor.

Assim como o Zn, o Cu apresenta o potencial de deposição como a variável menos significativa (Tabela 5.6). Portanto, fixa-se o valor do potencial de deposição em seu nível mais baixo do planejamento obtendo-se o modelo apresentado pela Equação 9 e a superfície de resposta do modelo é apresentada na Figura 5.8.

$$i = 7,64 \times 10^{-8} + (1,33 \times 10^{-8} \text{pH}) + (6,84 \times 10^{-10} \text{td}) - [3,13 \times 10^{-11} (-1300) \text{pH}] - (4,21 \times 10^{-10} \text{pHtd}) - [1,02 \times 10^{-12} (-1300) \text{td}] - 2,2 \times 10^{-7} \quad (9)$$

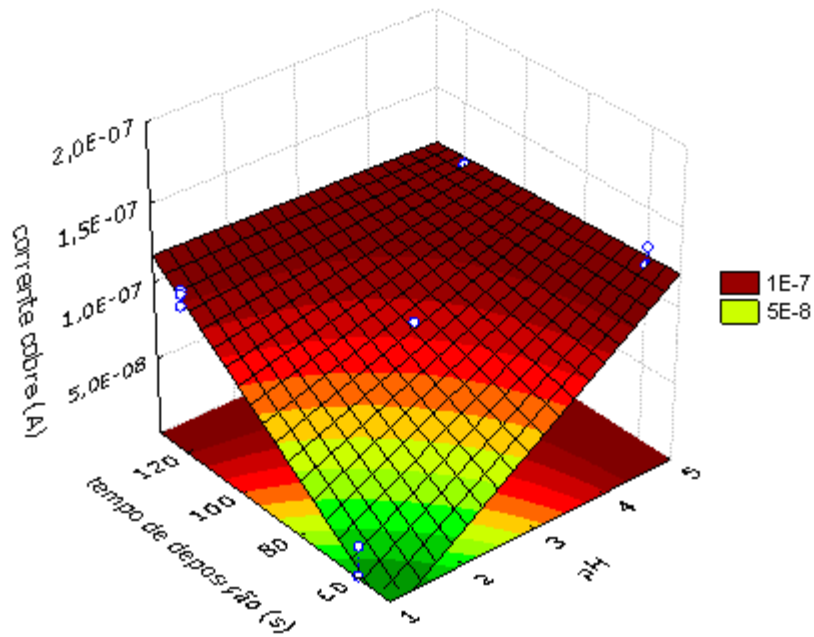


Figura 5.8: Gráfico de superfície de resposta para o Cu, com potencial de deposição fixo em -1300 mV.

Quando é fixado o valor do potencial de deposição em seu nível mais alto do planejamento obtem-se o modelo apresentado pela Equação 10 e a superfície de resposta do modelo é apresentada na Figura 5.9.

$$i = 7,64 \times 10^{-8} + (1,33 \times 10^{-8} \text{pH}) + (6,84 \times 10^{-10} \text{td}) - [3,13 \times 10^{-11} (-1100) \text{pH}] - (4,21 \times 10^{-10} \text{pHtd}) - [1,02 \times 10^{-12} (-1100) \text{td}] - 2,1 \times 10^{-7} \quad (10)$$

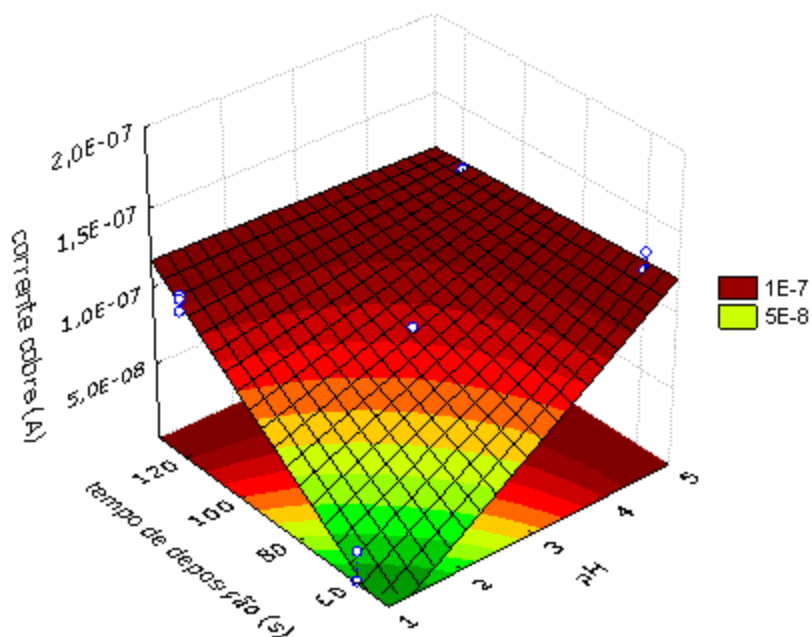


Figura 5.9: Gráfico de superfície de resposta para o Cu, com potencial de deposição fixo em -1100 mV.

Os resultados da superfície de resposta mostram que os fatores utilizados no planejamento são potencialmente capazes de aumentar a resposta voltamétrica quando o tempo de deposição é o nível maior e o pH é o nível menor, sendo modificado apenas para o Cu onde a melhor resposta é atingida com o maior valor do pH. A variável que apresenta grande influência sobre a resposta foi o tempo de deposição, que mostra uma modificação brusca em sua superfície de resposta quando seu nível foi trocado do nível mais baixo para o mais alto dos valores codificados na superfície de resposta.

Tabela 5.7: Parâmetros otimizados para a determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu em gasolina comum por voltametria de redissolução anódica.

Parâmetros	Valores ótimos
Potencial de deposição	-1100 mV
Tempo de deposição	120 s
pH	1,0

A Tabela 5.7 apresenta os parâmetros otimizados para o método proposto em estudo nas condições de trabalho em que foram executados, além do erro relativo referente às correntes estimadas e observadas nas mesmas condições estabelecidas. Tal erro mostra o quanto o modelo matemático foi bem ajustado ao sistema voltamétrico.

5.2 Tratamento das amostras

As amostras submetidas à digestão ácida foram destinadas a determinação do teor total de metais, tendo em vista que, na ausência de matéria orgânica na matriz, eliminada pelo processo de digestão ácida, todo o metal é liberado.

5.2.1 Comparação de diferentes misturas ácidas para pré-tratamento de gasolina comum.

Após a otimização do método proposto para determinação simultânea de Zn, Pb, Cd e Cu por ASV em amostras de gasolinas digeridas, fez-se o estudo de diferentes misturas ácidas visando o melhor tratamento da gasolina para determinação simultânea destes metais.

A Figura 5.10 apresenta os resultados encontrados na amostra de gasolina digerida com diferentes misturas ácidas, usando reagentes de pureza analítica.

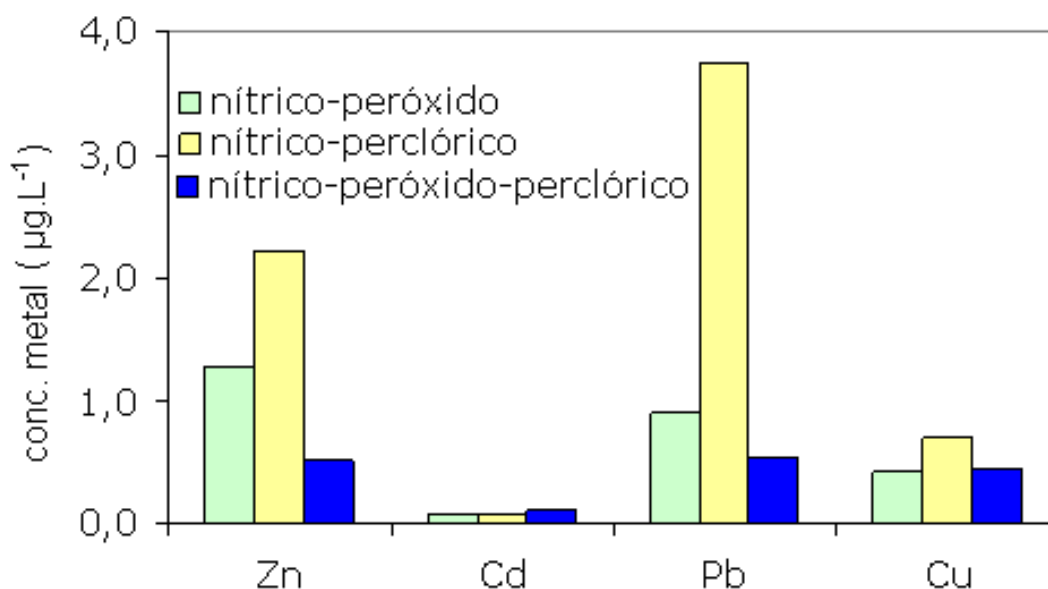


Figura 5.10: Gráfico da determinação dos metais Zn, Cd, Pb e Cu em amostra digerida com diferentes misturas ácidas.

A mistura $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2 + \text{HClO}_4$ apresentou menores teores de metais encontrados sendo que a análise das amostras digeridas na presença do ácido perclórico apresentou um pico interferente na região de aproximadamente 126 mV (Figura 5.11), provavelmente devido a possível oxidação do mercúrio que ocorre ao redor de +0,0 V (HARRIS, 1998). É interessante observar que este pico somente apareceu nos voltamogramas das amostras (Figura 5.11A) e não sendo observados nos brancos (Figura 5.11B), provavelmente devido à presença de matéria orgânica residual. Portanto considerou-se a melhor mistura ácida para tratamento da gasolina, a mistura nítrico-peróxido.

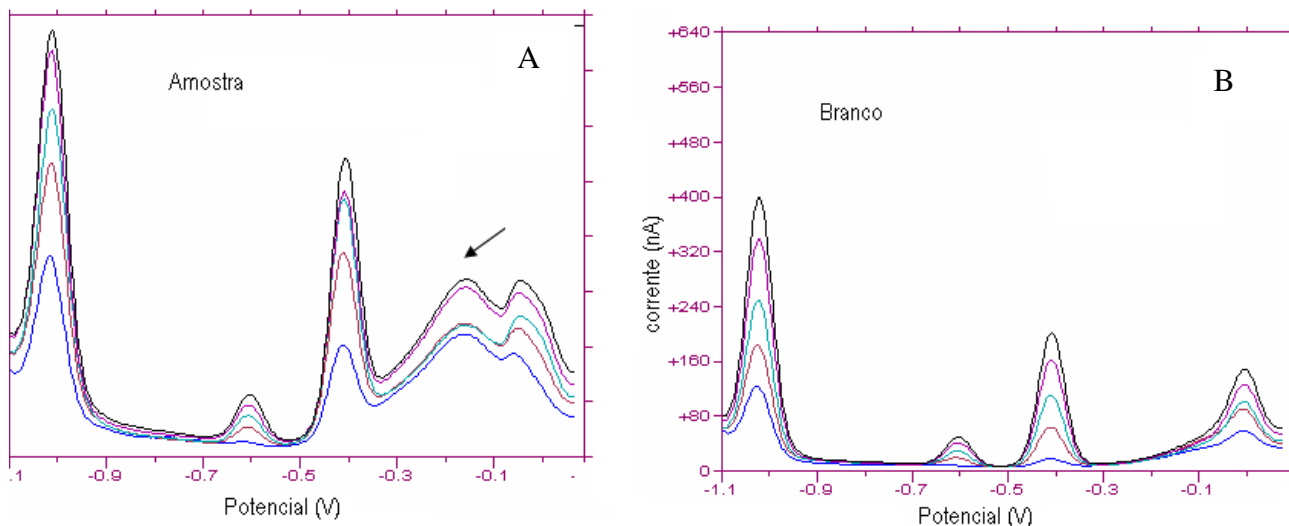


Figura 5.11: Voltamogramas por VRA da amostra de gasolina e do branco da mistura ácida usada na digestão nítrico-perclórica; $E_i = -1100$ mV; $E_f = 100$ mV; $E_d = -1200$ mV; $t_{pre} = 120$ s; $A_{pulso} = 50$ mV; $sens. = 1 \mu A \cdot V^{-1}$.

5.2.2 Verificação da influência da pureza dos reagentes na determinação dos metais em gasolina.

Para avaliação da influência da pureza dos reagentes na determinação dos metais em gasolina, determinou-se os metais Zn, Cd, Pb e Cu na amostra de gasolina digerida com a mistura nítrico-peróxido usando reagentes de grau analítico (que são de baixo custo e de fácil acesso) e reagentes ultra-puros usando o método otimizado.

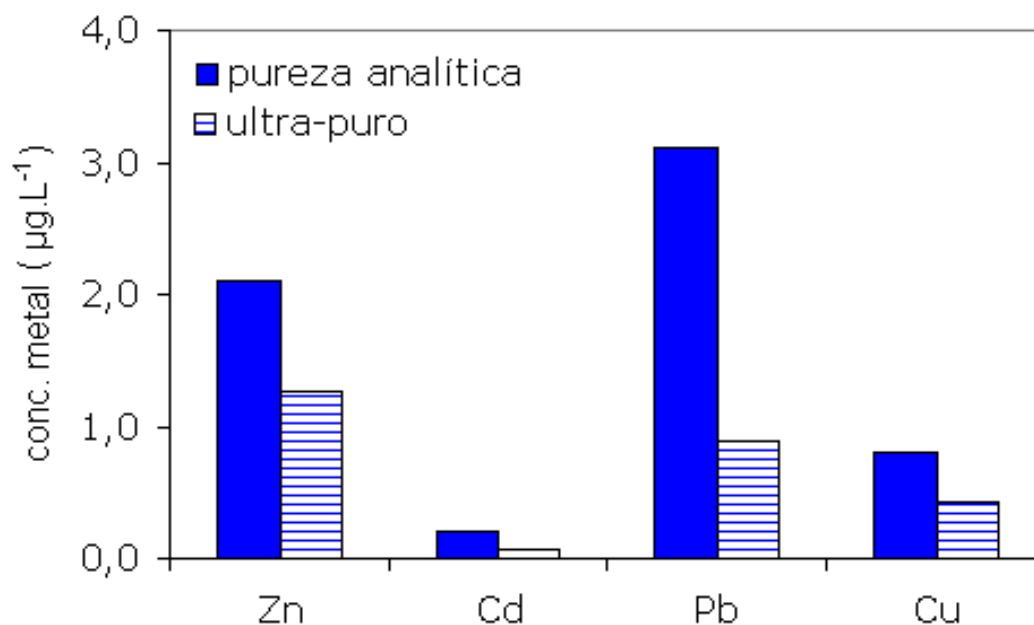


Figura 5.12: Gráfico da determinação dos metais Zn, Pb e Cu em amostra digerida com a mistura $\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$ usando reagentes analíticos e ultra puros.

O gráfico da Figura 5.12 apresenta a comparação dos diferentes valores encontrados na determinação de Zn, Cd, Pb e Cu em amostras digeridas com reagentes de pureza analítica e reagentes ultra-puros, observando-se que um menor teor destes metais foram encontrados na amostra de gasolina digerida com mistura de reagentes ultra-puros, fato já esperado por se tratar de reagentes com menor teor de contaminantes. Considerando que o uso de reagentes de pureza analítica, pode interferir na resposta (aumento do sinal analítico) em se tratando de análise de traços, este é um fator que deve ser levado em consideração. Por outro lado, a subtração da contribuição do sinal analítico referente ao branco é indispensável. No presente estudo, além da subtração dos valores dos brancos, realizou-se um monitoramento da variabilidade deste sinal.

5.2.3 Comparação de digestões ácidas entre o sistema aberto (refluxo) e o sistema fechado (microondas).

Considerando a decomposição por via úmida tem-se a possibilidade de utilização das microondas para o aquecimento mais eficaz da amostra, em relação ao aquecimento convencional.

Portanto utilizando o aquecimento por radiação de microondas para digestão das amostras de gasolina com programa de aquecimento preestabelecido em publicação anterior (TRINDADE *et al*, 2004) e a decomposição das amostras em sistema aberto em refluxo estes foram comparados para determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu conforme método eletroanalítico otimizado. Como se pode observar no gráfico da Figura 5.13 as concentrações dos metais em sistema fechado estão sempre maiores que as amostras digeridas em sistema aberto com a mesma mistura ácida (nítrico- peróxido), sendo o sistema fechado, portanto, considerado o mais eficiente.

Desta forma, confirma-se a preferência pelo sistema fechado de alta pressão, é devido algumas vantagens sobre o sistema aberto como, por exemplo, ausência de perdas por volatilização dos elementos; reações com durações relativamente curtas que podem ser realizadas, trabalhando-se com temperaturas acima do ponto de ebulição do reagente; redução da quantidade de reagente e também a redução dos riscos de contaminação por fontes externas (KRUG, 2003).

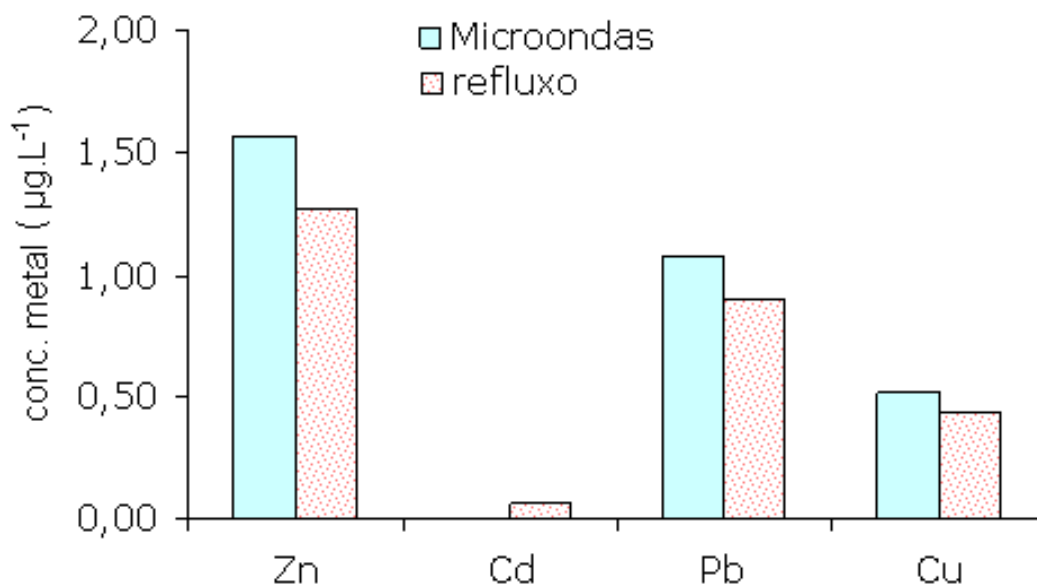


Figura 5.13: Comparação dos sistemas de digestão aberto (refluxo) e fechado (microondas) para os metais Zn, Cd, Pb e Cu na amostra de gasolina digerida com a mistura HNO₃+H₂O₂.

5.3 Otimização do processo de digestão por via úmida assistida por microondas.

De acordo com a comparação dos procedimentos de digestão em estudo foi necessário uma otimização deste processo de digestão com o objetivo de atingir melhores resultados com menor tempo de análise. Portanto, uma matriz do planejamento fatorial foi construída (Tabela 5.8) com os nove experimentos realizados e os resultados obtidos em porcentagem de carbono residual.

Tabela 5.8 – Planejamento Experimental para digestão das amostras.

Ordem	Variáveis independentes			Variável dependente
	Potência (W)	Tempo de potencia máxima (min)	Volume de HNO ₃ (mL)	Carbono residual (%)
1	700	2	1,0	3,61
2	700	2	3,0	5,83
3	700	6	1,0	4,90
4	700	6	3,0	3,64
5	900	2	1,0	3,77
6	900	2	3,0	6,22
7	900	6	1,0	3,04
8	900	6	3,0	2,88
9	800	4	2,0	5,06

A análise de variância aplicada aos resultados da matriz de planejamento (Tabela 5.8) é mostrada no gráfico de Pareto na Figura 5.14. Observa-se nesse gráfico que a curvatura (curvatr) não apresenta efeito significativo a 95% de confiança, isto mostra que o modelo linear relacionado ao planejamento fatorial de dois níveis descreve adequadamente as relações entre as variáveis envolvidas e as correspondentes respostas.

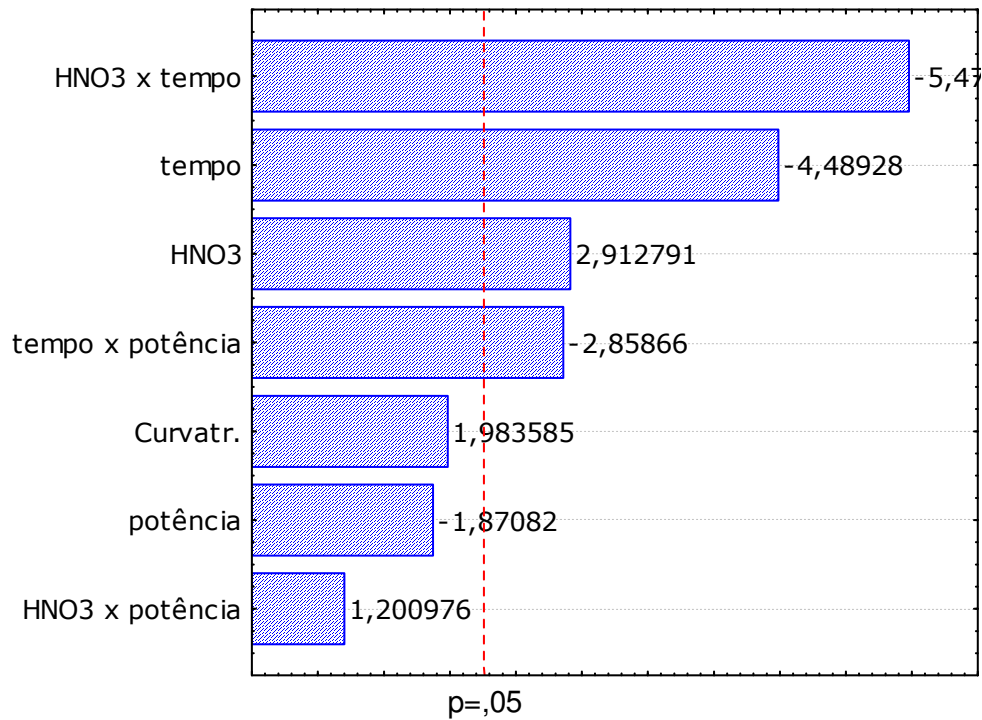


Figura 5.14: Gráfico de Pareto para o teor de carbono residual para otimização do procedimento de digestão.

O ajuste do modelo foi expresso pelo coeficiente de determinação (R^2), que é igual a 0,88733.

No gráfico da Figura 5.15, a relação entre os valores observados versus os valores previstos mostrou uma pequena distância dos valores em relação aos valores de $P=0,05$, isto por causa do coeficiente que esta diferente da unidade. No entanto, este valor não compromete a qualidade do ajuste do modelo estudado, mostrando que a modelagem foi adequada e os desvios entre eles estão distribuídos normalmente, ou seja, desvios positivos e negativos não estão na mesma proporção, não havendo um comportamento tendencioso.

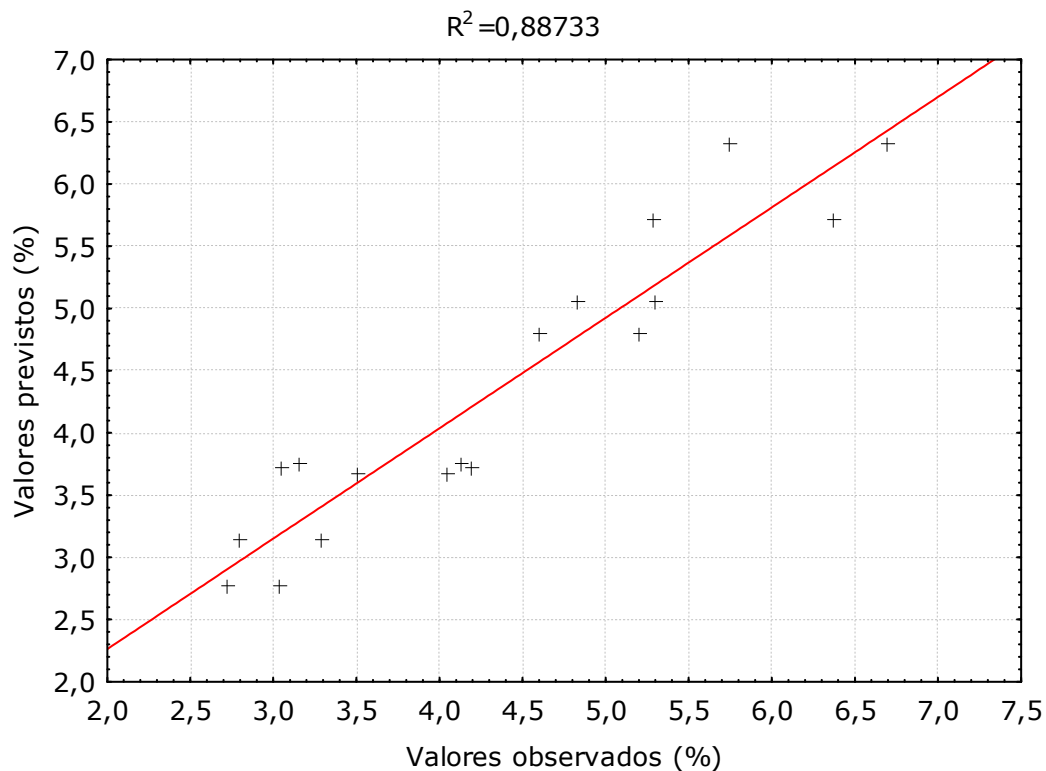


Figura 5.15: Distribuição dos resíduos: Valores previstos pelo modelo versus valores observados no experimento para o teor de carbono residual para digestão das amostras de gasolina por radiação de microondas.

Utilizando o teor de carbono residual (*RCC, Residual Carbon Content*) como resposta, observa-se que a potência não apresenta efeito significativo e em geral as variáveis apresentam efeitos negativos com exceção dos efeitos da interação tempo x potência e $[HNO_3]$ x potência que apresentam efeito significativo positivo, ou seja, maiores valores de carbono residual são obtidos no nível maior estabelecido no planejamento. E quanto maior o teor de carbono residual considera-se uma digestão incompleta devido ao possível teor de material orgânico restante.

O quadro da ANOVA (Tabela 5.9) mostra os valores para análise do modelo proposto e quais as variáveis que são significativas a um nível de 5%, confirmando os dados do gráfico de Pareto (Figura 5.14)

Tabela 5.9: Quadro ANOVA para o RCC.

	Soma dos quadrados (SQ)	Graus de liberdade (v)	Quadrado médio (QM)	Valor F	Valor-p
Curvatr	1,20863	1	1,208625	3,93461	0,078605
HNO3	2,60621	1	2,606207	8,48435	0,017233
Tempo	6,19077	1	6,190766	20,15367	0,001512
potência	1,07511	1	1,075110	3,49996	0,094176
HNO3 x tempo	9,21502	1	9,215019	29,99894	0,000392
HNO3 x potência	0,44306	1	0,443057	1,44234	0,260413
Potência x tempo	2,51024	1	2,510244	8,17195	0,018821
Falta de ajuste	0,18760	1	0,18760	0,61071	0,454586
Erro	2,76460	9	0,307178		
Total	26,20123	17			
R²	0,88733				

A superfície de resposta é construída para o teor de carbono residual, a potência é a variável que apresenta menor significância (Tabela 5.9), portanto quando é fixado valor da potência em seu nível mais baixo do planejamento obteve-se o seguinte modelo apresentado pela Equação 11 e a superfície de resposta do modelo é apresentada na Figura 5.16.

$$RCC = 0,038 + (0,590HNO_3) + (2,032t) - (0,379HNO_3 \quad t) + [0,0017(700) HNO_3] - [0,02(700)t] - [0,0020(700) HNO_3] + 1,401 \quad (11)$$

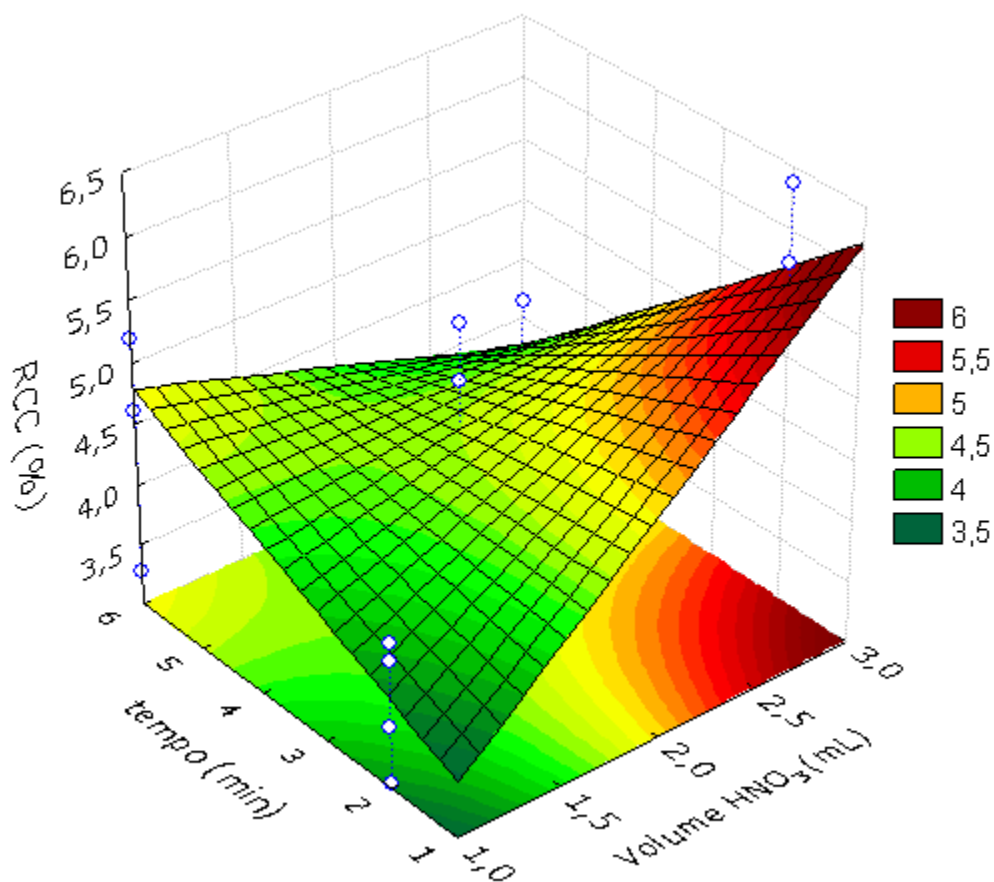


Figura 5.16: Gráfico de superfície de resposta para RCC, com potência fixa em 700 W.

Quando é fixado o valor da potência em seu nível mais alto do planejamento obtem-se o seguinte modelo apresentado pela Equação 12 e a superfície de resposta do modelo é apresentada na Figura 5.17.

$$RCC = 0,38 + (5,90HNO_3) + (20,32t) - (3,80HNO_3t) + [0,02(900)HNO_3] - [0,02(900)t] + 18,01 \quad (12)$$

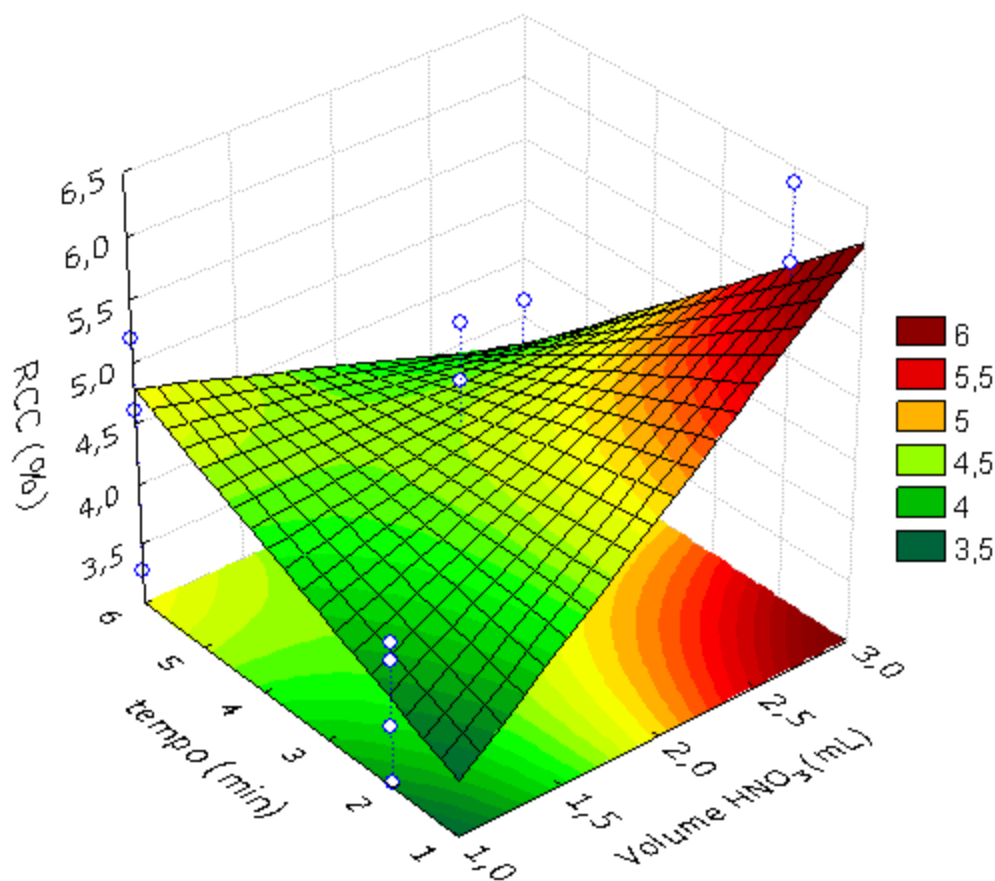


Figura 5.17: Gráfico de superfície de resposta para RCC, com potência fixa em 900 W.

Observando-se as figuras 5.16 e 5.17, pode-se notar que a faixa em verde relaciona-se com os menores teores do carbono residual, que é o objetivo da digestão, ou seja, decompor o máximo possível da matéria orgânica na amostra. Particularmente, quando a variável potência é fixada no maior nível observa-se menor percentagem de RCC.

Assim, com base nos resultados obtidos, podemos verificar que para a obtenção de menores porcentagens de carbono residual (cerca de 2,5%), um tempo de 2 minutos de exposição à potência máxima (maior nível) é essencial, entretanto, pode-se utilizar uma potência máxima de 900 W (maior nível) e o volume de HNO₃ de 1,0 mL (menor nível), como visto na Tabela 5.10 seguinte.

Tabela 5.10: Parâmetros otimizados para a digestão da gasolina em sistema fechado por radiação de microondas.

Parâmetros	Valores ótimos
Potência	900 W
Tempo de potencia máxima	2 min
Volume de HNO ₃	1,0 mL

A Tabela 5.10 apresenta os parâmetros otimizados para o método proposto em estudo nas condições de trabalho em que foram executados. A potência máxima selecionada é preferencial devido ao maior índice de microondas e também a maiores pressões exercidas sob a decomposição das amostras de gasolina. O tempo e volume mínimos além de proporciona melhores respostas analíticas apresentam um redução no tempo de análise e gastos quanto ao uso de reagentes.

5.4 Aplicação da técnica otimizada

5.4.1 Verificação da influência dos metais na determinação simultânea de metais em gasolina

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam os resultados das adições de padrões na amostra de gasolina contaminada digerida. Observa-se que os metais podem ser determinados simultaneamente sem se preocupar com interferentes intermetálicos isto por que a faixa de concentração é baixa.

Os desvios observados entre os valores da corrente de pico referente ao Cu foram os mais acentuados como pode ser observados nos gráficos das Figuras 5.18 e 5.19.

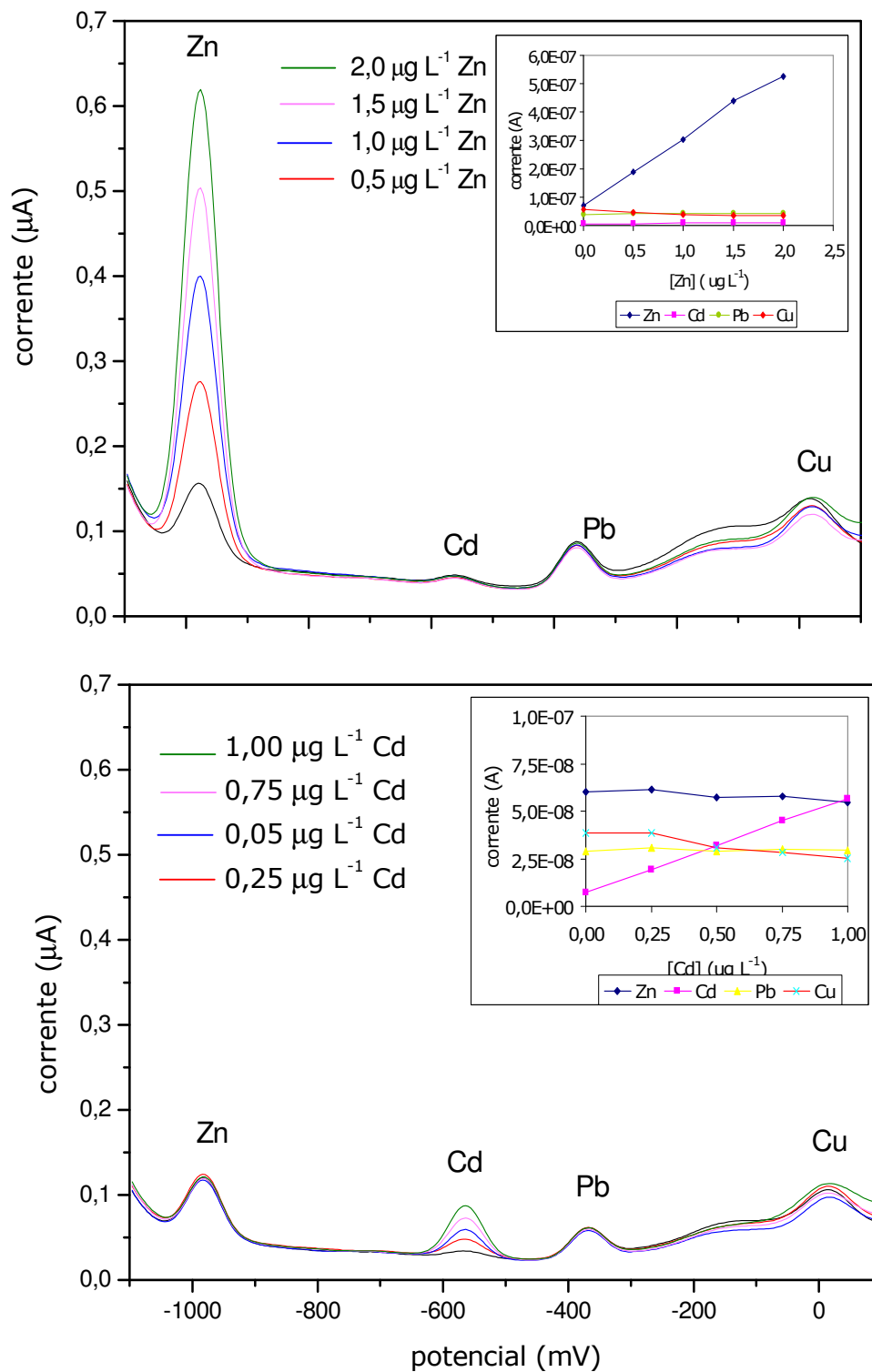


Figura 5.18: Voltamogramas por VRA com adições de Zn e Cd para o estudo da influencia dos metais $E_i = -1100$ mV; $E_f = 100$ mV; $E_d = -1200$ mV; $t_{pre} = 120$ s; $A_{pulso} = 50$ mV; $sens. = 1 \mu A V^{-1}$.

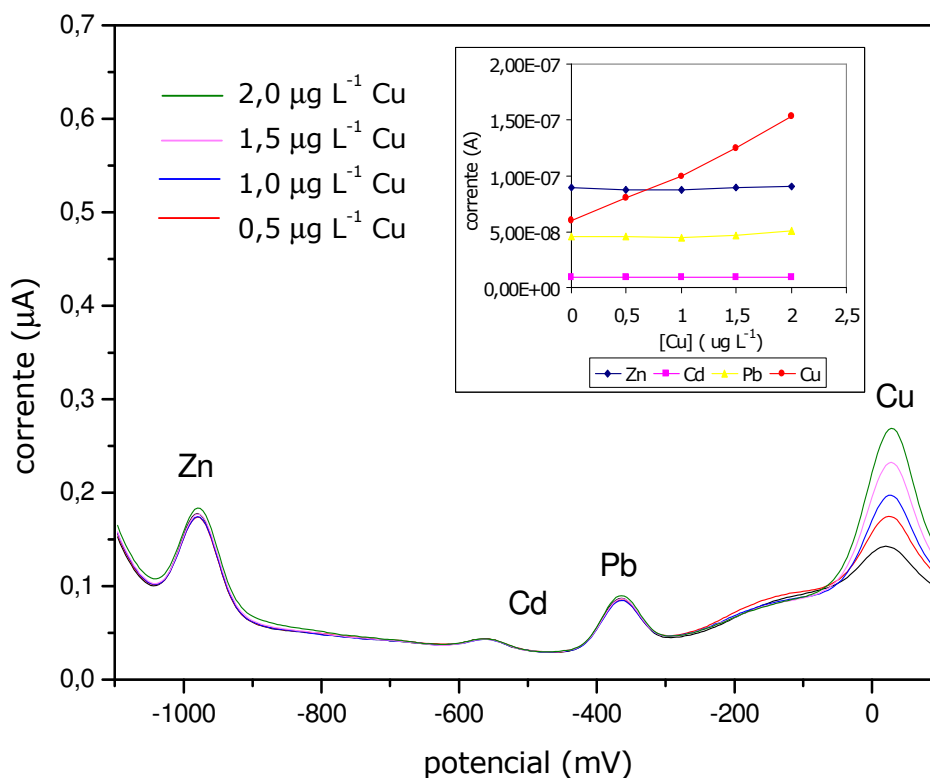
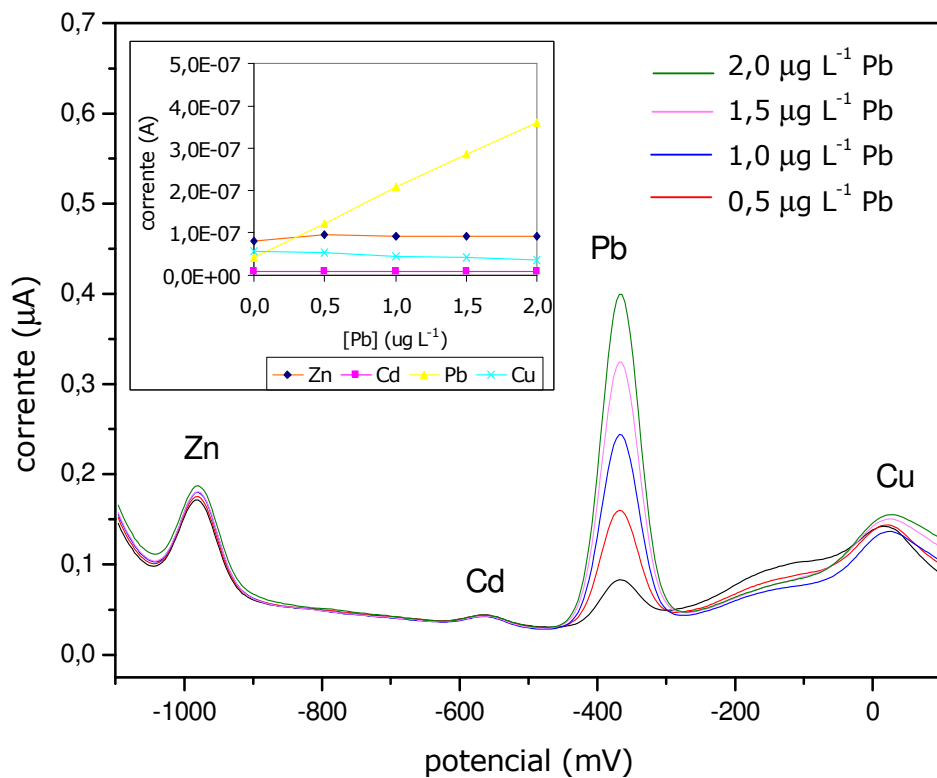


Figura 5.19: Voltamogramas por VRA com adições de Pb e Cu para estudo da influencia dos metais. $E_i = -1100$ mV; $E_f = 100$ mV; $E_d = -1200$ mV; $t_{pre} = 120$ s; $A_{pulso} = 50$ mV; $sens. = 1 \mu A V^{-1}$.

5.4.2 Quantificação dos metais Zn, Cd, Pb e Cu em amostras de gasolina.

Uma vez escolhidas as melhores condições para a determinação simultânea dos metais em amostra de gasolina digerida, fez-se a determinação destes metais pela técnica ASV. Os dados estatísticos das curvas de adição de padrão são mostrados na Tabela 5.9, na qual observa uma relação linear entre a concentração e a corrente de pico, com um coeficiente de correlação (R^2) muito próximo da unidade.

Tabela 5.11: Valores de concentração de Zn, Cd, Pb e Cu obtidos por ASV em amostra de gasolina digerida com a mistura nítrico peróxido.

Metal	Curva analítica	R^2	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$) $X \pm st/\sqrt{n}$
Zn	$Y = 1,40 \times 10^{-7} + 5,42 \times 10^{-6} X$	0,999	$1,57 \pm 0,07$
Cd	$Y = 7,68 \times 10^{-10} + 4,44 \times 10^{-6} X$	0,999	ND
Pb	$Y = 9,784 \times 10^{-7} + 3,44 \times 10^{-5} X$	0,998	$1,08 \pm 0,04$
Cu	$Y = 3,08 \times 10^{-8} + 1,3 \times 10^{-6} X$	0,997	$0,52 \pm 0,03$

X: valor médio ($n = 3$), t: t de student ($P < 0.05$), s: desvio padrão.

ND = não detectado

Tais resultados mostram um bom desempenho analítico associado com uma boa linearidade da curva de adição de padrão, a partir da qual foi possível calcular a concentração dos metais. O teor dos metais encontrado estão no nível $\mu\text{g.L}^{-1}$, o que está de acordo com o teor máximo permitido para o Pb ($0,005 \text{ g.L}^{-1}$) pelo regulamento técnico ANP N° 5/2001 (Anexo 2)

A repetibilidade de um método traduz a precisão do mesmo nas mesmas condições experimentais e num curto espaço de tempo. Já a precisão intermediária reflete a capacidade de um método de resistir a variações dos resultados quando analisados em um espaço de tempo maior, como em dias consecutivos. Os coeficientes de variação (CV) encontrados para as análises de repetibilidade (intra-dia) foram de 0,012% para Zn; 0,001% para Cd; 0,028% para Pb e 0,007% para Cu, enquanto que para a precisão intermediária (inter-dias) obteve-se um CV de 0,157% para Zn, 0,218% para Cd, 1,281% para Pb e 0,680% para Cu, garantindo assim uma adequada precisão do método, visto que, para uma boa precisão, é admitido até 5 % para o coeficiente de variância. As análises intra e inter-dias foram ainda avaliadas quanto à similitude dos resultados, mostrando-se significativamente semelhantes ($p > 0,05$; intervalo de confiança 95%)

5.4.3 Limites de detecção e quantificação

A determinação destes limites foi realizada segundo Morrinson *et al.* (1980), utilizando-se o método otimizado para uma amostra de branco digerida (mistura do ácido nítrico e peróxido de hidrogênio).

Na Tabela 5.12 são apresentados os limites de detecção de outras técnicas para simples comparação. Observa-se que, de maneira geral, o limite de detecção do método proposto é aceitável para uma técnica voltamétrica e os valores encontrados estão muito próximos dos valores encontrados por Cardoso (2007). Comparando-se com as outras técnicas espectroanalíticas (ICP MS, AAS e ET AAS) observou-se valores mais baixos para o método proposto, como mostra na Tabela 5.12.

Tabela 5.12: Limites de detecção e quantificação na análise de gasolina por ASV.

Concentração ($\mu\text{g.L}^{-1}$)		
	LD	LQ
Zn	$9,08 \times 10^{-3}$	0,030
Cd	$7,57 \times 10^{-3}$	0,025
Pb	0,06	0,20
Cu	0,07	0,23

5.4.4 Teste de recuperação

Através do estudo de recuperação foram determinados valores entre 99,1 e 110,1% mostrando que o método proposto é viável para a determinação simultânea desses elementos sem perda por volatilização.

5.4.5 Determinação de Zn, Pb, Cd e GFAAS

Os resultados obtidos pela técnica ASV foram comparados com a técnica GFAAS. Para isso, os metais foram determinados separadamente segundo método estabelecido para o equipamento, e os valores encontrados em $\mu\text{g.L}^{-1}$ foram: 1,92; 0,042; 1,20 e 0,65, respectivamente, para os metais Zn, Cd, Pb e Cu. O teste t apresentou resultados bem concordantes para teores dos metais considerando as duas técnicas utilizadas para análises das amostras ($t_{\text{calculado}} > t_{\text{tabelado}} = 4,30$).

5.5 Determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb E Cu usando EFM

De acordo com o trabalho de MUNOZ (2005), o eletrodo filme de mercúrio foi utilizado para determinação simultânea de Pb e Cu em amostras de óleo lubrificante digerido em sistema fechado por radiação de microondas. O mesmo procedimento foi seguido neste trabalho com o objetivo de comparar os teores de metais encontrados nas amostras em estudo e/ou viabilizar uma técnica de ASV alternativa. Uma modificação foi avaliada para a deposição do filme de mercúrio usado solução de HNO_3 como eletrólito suporte que apresentou melhores resultados.

Os teores de Pb e Cu estão abaixo do LD do método de Munoz, mas comparando-se os sinais analíticos (corrente do pico) observou-se um desvio padrão relativo superior a 5%, variando entre 30 e 75%, mostrando que os valores são concordantes e o uso de eletrodo filme de mercúrio não é viável para substituição do CGME que é uma técnica bastante reprodutível e o método proposto apresenta menores limites de detecção e permite a determinação simultânea de quatro metais.

5.6 Robustez do método proposto

Os resultados obtidos com o parâmetro robustez para diferentes amostras de gasolina foram tratados estatisticamente através da ANOVA *one-way*, para avaliar se havia diferença entre as médias obtidas e estão demonstrados na Tabela 5.11. De acordo com os resultados descritos na Tabela 5.11 e o tratamento estatístico realizado por ANOVA *oneway* e pelo teste *t*-Student respectivamente, pode-se afirmar que o método é robusto, com 95% de confiança, pois não há diferença estatisticamente significativa entre as médias dos parâmetros avaliados.

Tabela 5.13 - Resultado da robustez variando diferentes amostras de gasolina.

Amostras	Concentração ($\mu\text{g L}^{-1}$)			
	Zn	Cd	Pb	Cu
A	1,57	ND	0,82	0,46
B	1,55	ND	0,99	0,46
C	1,66	ND	0,98	0,52
D	1,77	ND	1,03	0,61
E	2,00	ND	1,12	0,51
F	1,20	ND	1,00	0,46

ND = não detectado

Capítulo 6

CONCLUSÃO

Os estudos realizados permitem concluir que:

- ✓ A utilização de planejamento fatorial aliado ao método da superfície de resposta mostrou-se uma eficiente ferramenta para avaliação dos parâmetros que exercem maior influência sobre o sistema eletroanalítico. Além disso, observou-se que é possível a determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu de acordo com as condições otimizadas;
- ✓ As variáveis independentes escolhidas para otimização do sistema eletroanalítico apresentaram interações e não podem ser otimizadas separadamente;
- ✓ Dentre as diferentes misturas ácidas estudadas no processo de decomposição da amostra de gasolina a composição nítrico-peróxido foi a que apresentou melhores resultados;
- ✓ Constatou-se que realmente, como citado na literatura, a utilização de reagentes ultra-puros é importante na análise de traços;
- ✓ A utilização de sistema fechado de alta pressão apresentou algumas vantagens sobre o sistema aberto como ausência de perdas por volatilização; redução da quantidade de reagente e também a redução dos riscos de contaminação por fontes externas;
- ✓ A utilização do sistema de radiação por microondas se mostrou-se importante na preparação da amostra de gasolina, sugerindo o uso de um planejamento fatorial com superfície de resposta com a implementação de diferentes estratégias para obter digestões mais completas, averiguadas através do teor de carbono residual;

Conclusão

- ✓ A digestão das amostras de gasolina em sistema fechado por radiação de microondas contempla alguns aspectos importantes tais como: velocidade analítica; minimização de perda de elementos voláteis e redução da quantidade de reagentes;
- ✓ Os resultados encontrados para determinação simultânea dos metais Zn, Cd, Pb e Cu estão dentro dos limites aceitáveis, a nível de $\mu\text{g.L}^{-1}$;
- ✓ Através da comparação dos resultados com a técnica de Espectrofotometria de Absorção Atômica com Forno de Grafite pode-se observar que houve uma boa concordância entre os valores encontrados;
- ✓ O uso do eletrodo de filme de mercúrio não é viável comparando-se com a reprodutibilidade do eletrodo gotejante de mercúrio;
- ✓ Os resultados obtidos vêm confirmar a validade do método proposto dentro das limitações experimentais e mostrar a importância da implementação dos métodos estatísticos como ferramenta complementar da atividade de pesquisa analítica.

Sugestões para trabalhos futuros

- 1)** Determinar níquel e cobalto na mesma célula eletroquímica introduzindo ao sistema um ligante como a dimetilglioxima (DMG) e mudando o pH para o meio básico;

- 2)** Investigar a influência do álcool etílico anidro combustível no teor de metais;

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALEIXO, L. M. Voltametria: Conceitos e Técnicas. Chemkeys. Disponível on-line em: <http://www.chemkeys.com>, março/2008.

ANSELMINI, A.; TITTARELLI, P. ; KATSKOV, D. A., Determination of trace elements in automotive fuels by filters furnace atomic absorption spectrometry. *Spectromchimica Acta Part B*. **57: 403, 2002.**

AUCELIO, R.C.; CURTIUS, A. J.; WELZ, B. Sequential determination of Sb and Sn in used lubricating oil by electrothermal atomic absorption spectrometry using Ru as permanent modifier and microemulsion sample introduction, *Journal Analytical Atomic Spectrometry*, **15: 1389, 2000.**

AUCELIO, R.Q.; CURTIUS, A.J., Evaluation of electrothermal atomic absorption spectrometry for trace determination of Sb, As and Se in gasoline and kerosene using microemulsion sample introduction and two approaches for chemical modification, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **17: 242, 2002.**

BARROS, C. B. Validação de Métodos Analíticos. *Biológico*, São Paulo, V. 64, n.2, p.175-177, jul./dez., 2002

BARROS N. B; SCARMÍNIO, I. S; BRUNS, R.E. *Como fazer experimentos* – 3 ed. Campinas: Editora da Unicamp, 2007. 480p.

BELMAN, H. M. Oil debris monitoring. *Avionics Magazine*. 1986.

BETTINELLI, M.; SPEZIA, S.; BARONI, U.; BIZZARRI, G. Determination of trace elements in fuel oils by inductively coupled plasma mass spectrometry after acid mineralization of the sample in a microwave oven. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **10: 555, 1995.**

Referências Bibliográficas

BEZERRA, M. A. *et al.* Response surface methodology (RSM) as a tool for optimization in analytical chemistry. *Talanta*, **76: 965, 2008.**

BOX, G.E.P.; HUNTLE, W.G.; HUNTER J.S. *Statistic for experiments.* New York: Wiley, 1978

BRANDÃO, G. P. B.; CAMPOS, R. C de; CASTRO, E. V. R. de; JESUS, H. C de. Determination of manganese in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization. *Spectrochimica Acta Part B*, **63: 880, 2008.**

BRETT, C.M.A., *Electroanalytical Techniques for the Future: The Challenges of Miniaturization and of Real-Time Measurements. Eletroanalysis.* **11: 1013, 1999.**

BRERETON, R. G. "Chemometrics in Analytical Chemistry - A Review", *Analyst.* **112: 1635, 1987**

BROWN, S.D., BEAR, R. S. Jr, Chemometric techniques in eletrochemistry: A critical Review. *Critical Reviews in Anal.Chem.*, **24, 99, 1993**

BRUTTEL, P. A.; SCHÄFER, J. Sample preparation techniques in voltammetric trace analysis. *Metrohm*, Herisau, 1992.

BULDINI, P.L.; RICCI, L.; SHARMA, J. L. Recent applications of sample preparation in food analysis, *Journal of chromatography A*, **975: 47, 2002.**

BUTTON, S.T. *Metodologia para planejamento experimental e análise de resultado.* São Paulo, Programa de Pós-Graduação de Engenharia mecânica, Unicamp, 2005. 88p.

CAMPOS, R.C.; SANTOS, H. R.; GRINBERG, P. Determination of copper, iron, lead and nickel in gasoline by electrothermal atomic

adsorption spectrometry using three component solutions. *Spectrochimica Acta Part B*, **57: 15, 2002**

CARDOSO, C. A. *et al.* Voltammetric determination of copper and lead in gasoline, using sample preparation as microemulsions, *Analytical sciences*, **23: 1065, 2007**

COCO F. *et al.* Determination of lead in oil products by derivate potentiometric stripping analysis, *Anal. Chim. Acta*, **386: 41, 1999.**

DALEMOUNT, E. **O Petróleo**. 2.ed. SÃO PAULO. Difusão Européia do Livro, 1961.

DOMINGUEZ, O.; SANLLORENTE, S.; ARCOS, J. Application of an Optimization of Procedure in Adsorptive Stripping Voltammetry to the Determination of Chromium with DPCI. *Química Analítica*. **18: 143, 1999.**

EISENTRAUT, K. J.; NEWMAN, R. W.; SABA, C. S.; KAUFFMAN, R.E.; RHINE, W. E. Detecting engine failures before they occur. *Spectrometric Oil Analysis*, **56: 1086, 1984.**

EVERETT, G. L., WEST, T. S., WILLIAMS, R. W. The determination of manganese in lubricating oils by carbon filament atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, **70: 204, 1974.**

First General Administrative Regulation, Federal Emission Control Law, Gesetz Bundesminister des Innern, 202, p. 95. 1986.

GONCALVES, I. M.; MURILLO, M.; GONZÁLEZ, A. M. Determination of metals in lubricating oils by AAS using emulsified samples. *Talanta*, **47: 1033, 1998.**

HARRIS, D. C. *Quantitative chemical analysis*. 5ed., W. H. Fremam and Company. New York – EUA, 1998.

Referências Bibliográficas

HENZE, Günter. Introduction to Polarography and Voltammetry. Herisau, Metrom, 2003. Monograph, 60p.

HURT, R. H.; GIBBINS, J. R. Residual carbon from pulverized coal fired boilers. I: Size distribution and combustion reactivity. *Fuel*, **74: 471, 1995.**

KING, A. D.; HILLIGOSS, D. R.; WALLACE, G.F. Comparison of results for determination of wear metals in used lubricating oils by flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma emission spectrometry. *Atomic Spectroscopy*, **(5)4: 189, 1984.**

KINGSTON, H. M.; JASSIE, J. Introduction to microwave sample preparation: theory and practice. L.B. (ed.) Washington, uSA, American Society, 248p, 1986.

KNAPP, G. Decomposition of Organic Materials Fundamentals. *II Workshop sobre métodos de decomposição de amostras*, CENA-USP, Piracicaba – São Paulo, 1998,

KORN, M.; ANDRADE, M. V.A.; BORGES, S. S. Procedimentos analíticos assistidos por ultra-som, *Revista analytica*, **3: 34, 2003.**

KORN, M.G. *et al*, Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – a review, *Talanta*, **73:1, 2007**

KRUG, F.J.; Métodos Óticos e Preparo de Amostras. Centro de Energia Nuclear na Agricultura – USP. São Paulo, 1999.

KRUG, F.J. Métodos de decomposição de amostras. *IV workshop sobre preparo de amostras*. Salvador – BA, 2003.

KUMAR, S.J.; GANGADHARAN, S., Determination of trace elements in naphtha by inductively coupled plasma mass spectrometry using water-in-oil emulsions, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **14: 967, 1999.**

Referências Bibliográficas

LIN, C. Y. Influences of vanadium compound on burning characteristics of emulsified marine fuel oil C. *Ocean Engineering*, **27: 589, 2000.**

LIN, C. Y., CHIU, C. H. Emission of industrial furnaces burning vanadium-contained heavy oils. *Journal Of Environmental Science and Health*, **A30 (1): 133, 1995.**

LOPES, S.; HOFFMAN, R. *Estatística experimental*. Ed. Atlas S.A. São Paulo - SP, 1999.

LOUKAS, Y.L., A computer-based expert system designs and analyses a $2^{(k-p)}$ fractional factorial design for the formulation optimization of novel multicomponent liposomes, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **17: 133, 1998.**

MASSART, D. L. *et al*, *Chemometrics: a textbook*, Elsevier, NY, 1990 3^aed., V.2.

MCELROY, F. *et al*. Uses and applications of inductively coupled plasma mass spectrometry in the petrochemical industry. *Spectroscopy*, **13: 42, 1998.**

MONTERROSO, *et al*. Optimisation of mercury film deposition on glassy carbon electrodes: evaluation of the combined effects of pH, thiocyanate ion and deposition potential. *Anal. Chim. Acta.* **503: 203, 2004.**

MONTGOMERY, D. C. *Diseño y análisis de experimentos*. Trad. por Jaime Delgado Saldivar. Iberoamérica - México, 1991.

MORRINSON, G. H. Accuracy and precision revisited. *Analytical Chemistry*, **52: 2241, 1980.**

MUNOZ, R. A. A. *et al*, Potentiometric stripping analysis for simultaneous determination of copper and lead in lubricating oils after

total digestion in a focused microwave-assisted oven. *Microchim. Acta.*, **149: 199, 2005.**

MUNOZ, R. A. A.; OLIVEIRA, P. V.; ANGNES, L., Combination of ultrasonic extraction and stripping analysis: an effective and reliable way for the determination of Cu and Pb in lubricating oils, *Talanta*, **68: 850, 2006.**

MUNOZ, R. A. A. *et al*, Electroanalysis of crude oil and petroleum-based fuel for trace metals: evaluation of different microwave-assisted sample decompositions and stripping techniques, *Energy and fuel*, **21: 295, 2007**

NAKAMOTO, Y. Rapid determination of arsenic in thermally cracked gasoline by graphite-furnace. *Bunseki Kagaku*, **49: 43, 2000**

NEEB, R. Stripping Voltammetry. Herisau, Metrohm, 1989. Monograph, 21p.

NETO, A. C. *Técnicas estatísticas aplicadas à engenharia da qualidade*. Curitiba, Programa do Mestrado da Engenharia Mecânica, UFPR, 2002.

NETO, B. B.; SCARMINIO, I.S.; E BRUNS, R.E. *Planejamento e otimização de experimentos*. Campinas: UNICAMP, 1995.

NORMAS Analíticas do Instituto Adolfo Lutz – Métodos Químicos e Físicos para Análise de Alimentos. Instituto Adolfo Lutz - São Paulo, 1976. v. 1, 2º ed.

OLIVEIRA, E., Sample preparation for atomic spectroscopy: evolution and future trends, *J. Braz. Chem. Soc.*, **14: 174, 2003.**

OLIVEIRA, M. F. de; *et al.*, Simultaneous determination of zinc, copper, lead, and cadmium in fuel ethanol by anodic stripping voltammetry using a glassy carbon-mercury-film electrode. *Anal. Bioanal Chem.*, **380:135, 2004.**

Referências Bibliográficas

OLIVERO, R. A.; NOCERINO, J.M.; DEMING, S.N. Chemometrics in environmental chemistry. Bayreuth(Germany): Springer, 1995, V2 part G, edited por J.Elnax.

ORTNER, H. M.; BULSKA, E.; ROHR, U.; SCHLEMMER, G.; WEINBRUSH, S.; WELZ, B. Modifiers and coatings in graphite furnace atomic absorption spectrometry- mechanisms of action (A tutorial review). *Spectrochimica Acta*, **57: 1835, 2002.**

POURNAGHI-AZAR, M.H.; ANSARY-FARD, A.H. Differential pulse anodic stripping voltammetry of lead (II) benzoylacetate in chloroform: Application to the analysis of free-lead gasoline and gas oil samples, *Talanta*, **46: 607, 1998.**

RAMOS, C. de. Construção, otimização e aplicação analítica de ultramicroeletrodos de platina e de fibra de carbono modificados com filme de mercúrio. 2002. Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Paraná.

RODRIGUES, M. I., IEMMA, A. F. Planejamento de experimentos e otimização de processos: uma estratégia seqüencial de planejamentos. Casa do Pão Editora. Campinas, SP. 2005.

ROLDAN, P. S. *et al.* Determination of copper, iron, nickel and zinc in gasoline by FAAS after sorption and preconcentration on silica modified with 2-aminotiazole groups. *Fuel*, **84: 305, 2005.**

RYAN, A. ICP-AES: *Instruments at work – Varian.* August **1997.**

SAINT'PIERRE , T. D. , DIAS, L. F. ; MAIA, S. M.; CURTIUS, A. J., Determination of Cd, Cu, Fe, Pb and Tl in gasoline as emulsion by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with analyte addition and isotope dilution calibration techniques, *Spectrochimica Acta Part B*, **59: 551, 2004.**

Referências Bibliográficas

SERAFIM, D. M.; STRADIOTTO, N. R. Determination of sulfur compounds in gasoline using mercury film electrode by square wave voltammetry, *Fuel*, **87: 1007, 2008**.

SHERIGARA, B. S.; SHIVARAJ, Y.; MASCARENHAS, R. J.; SATPATI, A. K.; Simultaneous determination of lead, copper and cadmium onto mercury film supported on wax impregnated carbon paste electrode Assessment of quantification procedures by anodic stripping voltammetry. *Electrochim. Acta*. **52: 3137, 2007**.

SITHOLE, S.D; MOYO, N; MACHEKA, M. An assessment of lead pollution from vehicle emissions along selected roadways in harare (Zimbabwe). *International Journal Environmental Analytical Chemistry*, **53 (1): 1, 1993**.

SKOOG, D. A. e LEARY, J.J., "Principles of Instrumental Analysis", 4th ed., Saunders College Publishing, 1992, Philadelphia.

SILVA, M.F. *Emissão de metais por veículos automotores e seus efeitos à saúde pública*, São Paulo, Programa de pós-graduação em Saúde Pública, USP, 2007. Dissertação de Mestrado, 155p.

SOUSA, J. K. C, *et al*. Experimental design applied to the development of a copper direct determination method in gasoline samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Fuel processing technology*, **89: 1180, 2008**.

STADEN, J. F. V.; MATOETOE, M. C. Simultaneous determination of copper, lead, cadmium and zinc using differential pulse anodic stripping voltammetry in a flow system. *Analytical Chimica Acta*, **411: 201, 2000**.

SYCHRA, V.; LANG, I.;SEBOR G. Analysis of petroleum and petroleum products by atomic absorption spectroscopy and related techniques. In: *Program Analytical Atomic Spectroscopy*, **4: 341, 1981**.

Referências Bibliográficas

TORSI, G.; LOCATELLI, C. Proposal of new analytical procedure for heavy metal determinations in mussels, clams and fishes. *Food Add. and Cantam.*, **17: 769, 2000.**

TRINDADE, J. M. *Determinação de arsênio em gasolina comum por espectrofotometria de absorção atômica por geração de hidretos.* 2004. 102f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) – Centro de Ciências Exatas e Tecnologia . Universidade Federal do Maranhão, São Luís.

TRINDADE, J. M. *et al*, Arsenic determination in gasoline by hydride generation atomic absorption spectroscopy combined with a factorial experimental design approach. *Fuel*, **85: 2155 2006.**

VARNES, A. W. Analytical methods for the analysis of petroleum products. *Spectroscopy*, **1: 28, 1985.**

VOUK, V. B.; PIVER, W. T. Metallic elements in fossil fuel combustion products: amount and form of emission and evaluation of carcinogenicity and mutagenicity. *Environmental Health Perspective*, **47: 201, 1983.**

WANG, J. *Stripping analysis: principles, instrumentation and applications.* Florida: VCH Publishers, 1985.

WANG, J. *et al.* Stripping analysis into the 21st century: faster, smaller, simpler and better. *Anal. Chim. Acta*, **385: 429, 1999.**

ZHU, W. W.; LI, N. B.; LUO, H. Q.; Simultaneous determination of chromium(III) and cadmium(differential pulse anodic stripping voltammetry on a stannum film electrode. *Talanta*, **72: 1733, 2007.**

ANEXOS

ANEXO 1

Tabela da distribuição de f para $\alpha = 5\%$

gl denominador	gl numerador									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
1	161,45	199,50	215,71	224,58	230,16	233,99	236,77	238,88	240,54	241,88
2	18,51	19,00	19,16	19,25	19,30	19,33	19,35	19,37	19,38	19,40
3	10,13	9,55	9,28	9,12	9,01	8,94	8,89	8,85	8,81	8,79
4	7,71	6,94	6,59	6,39	6,26	6,16	6,09	6,04	6,00	5,96
5	6,61	5,79	5,41	5,19	5,05	4,95	4,88	4,82	4,77	4,74
6	5,99	5,14	4,76	4,53	4,39	4,28	4,21	4,15	4,10	4,06
7	5,59	4,74	4,35	4,12	3,97	3,87	3,79	3,73	3,68	3,64
8	5,32	4,46	4,07	3,84	3,69	3,58	3,50	3,44	3,39	3,35
9	5,12	4,26	3,86	3,63	3,48	3,37	3,29	3,23	3,18	3,14
10	4,96	4,10	3,71	3,48	3,33	3,22	3,14	3,07	3,02	2,98
11	4,84	3,98	3,59	3,36	3,20	3,09	3,01	2,95	2,90	2,85
12	4,75	3,89	3,49	3,26	3,11	3,00	2,91	2,85	2,80	2,75
13	4,67	3,81	3,41	3,18	3,03	2,92	2,83	2,77	2,71	2,67
14	4,60	3,74	3,34	3,11	2,96	2,85	2,76	2,70	2,65	2,60
15	4,54	3,68	3,29	3,06	2,90	2,79	2,71	2,64	2,59	2,54
16	4,49	3,63	3,24	3,01	2,85	2,74	2,66	2,59	2,54	2,49
17	4,45	3,59	3,20	2,96	2,81	2,70	2,61	2,55	2,49	2,45
18	4,41	3,55	3,16	2,93	2,77	2,66	2,58	2,51	2,46	2,41
19	4,38	3,52	3,13	2,90	2,74	2,63	2,54	2,48	2,42	2,38
20	4,35	3,49	3,10	2,87	2,71	2,60	2,51	2,45	2,39	2,35
21	4,32	3,47	3,07	2,84	2,68	2,57	2,49	2,42	2,37	2,32
22	4,30	3,44	3,05	2,82	2,66	2,55	2,46	2,40	2,34	2,30
23	4,28	3,42	3,03	2,80	2,64	2,53	2,44	2,37	2,32	2,27
24	4,26	3,40	3,01	2,78	2,62	2,51	2,42	2,36	2,30	2,25
25	4,24	3,39	2,99	2,76	2,60	2,49	2,40	2,34	2,28	2,24
26	4,23	3,37	2,98	2,74	2,59	2,47	2,39	2,32	2,27	2,22
27	4,21	3,35	2,96	2,73	2,57	2,46	2,37	2,31	2,25	2,20
28	4,20	3,34	2,95	2,71	2,56	2,45	2,36	2,29	2,24	2,19
29	4,18	3,33	2,93	2,70	2,55	2,43	2,35	2,28	2,22	2,18
30	4,17	3,32	2,92	2,69	2,53	2,42	2,33	2,27	2,21	2,16
35	4,12	3,27	2,87	2,64	2,49	2,37	2,29	2,22	2,16	2,11
40	4,08	3,23	2,84	2,61	2,45	2,34	2,25	2,18	2,12	2,08
45	4,06	3,20	2,81	2,58	2,42	2,31	2,22	2,15	2,10	2,05
50	4,03	3,18	2,79	2,56	2,40	2,29	2,20	2,13	2,07	2,03
100	3,94	3,09	2,70	2,46	2,31	2,19	2,10	2,03	1,97	1,93

FONTE:BOX e DRAPER(1987)

ANEXO 2

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO PORTARIA Nº 309, DE 27 DE DEZEMBRO DE 2001

Estabelece as especificações para a comercialização de gasolinas automotivas em todo o território nacional e define obrigações dos agentes econômicos sobre o controle de qualidade do produto.

O substituto eventual do DIRETOR-GERAL da AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO – ANP, de acordo com o disposto no § 3º do art. 6º do Anexo I ao Decreto nº 2.455, de 14 de janeiro de 1998, considerando as disposições da Lei nº 9.478, de 6 de agosto de 1997 e a Resolução de Diretoria nº 1002, de 27 de dezembro de 2001, torna público o seguinte ato:

Art. 1º Ficam estabelecidas, através da presente Portaria, as especificações das gasolinas automotivas destinadas ao consumidor final, comercializadas pelos diversos agentes econômicos em todo o território nacional, consoante as disposições contidas no Regulamento Técnico ANP nº 5/2001, parte integrante desta Portaria

Art. 2º Para efeitos desta Portaria as gasolinas automotivas classificam-se em:

I - gasolina A - é a produzida no País, a importada ou a formulada pelos agentes econômicos autorizados para cada caso, isenta de componentes oxigenados e que atenda ao Regulamento Técnico;

II - gasolina C - é aquela constituída de gasolina A e álcool etílico anidro combustível, nas proporções e especificações definidas pela legislação em vigor e que atenda ao Regulamento Técnico

Art. 3º As Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores de gasolinas automotivas deverão manter sob sua guarda, pelo prazo mínimo de 02 (dois) meses a contar da data da comercialização do produto, uma amostra-testemunha do produto comercializado, armazenado em embalagem cor âmbar de 1(um) litro de capacidade, fechadas com batoque e

tampa inviolável, mantida em temperatura igual ou inferior a 18°C e acompanhada de Certificado de Qualidade

§ 1º O Certificado de Qualidade do produto comercializado deverá ser firmado pelo químico responsável pelas análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe

§ 2º Durante o prazo assinalado no caput a amostra-testemunha e o respectivo Certificado de Qualidade deverão ficar à disposição da ANP para qualquer verificação julgada necessária.

Art. 4º A documentação fiscal referente às operações de comercialização e de transferência de gasolinas automotivas, realizadas pelas Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Importadores e Formuladores, deverá ser acompanhada de cópia legível do respectivo Certificado de Qualidade, atestando que o produto comercializado atende à especificação estabelecida no Regulamento Técnico.

Art. 5º Às gasolinas geradas pelas Refinarias, pelas Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, pelo Formulador e àquelas importadas somente poderão ser incorporados álcool etílico anidro, aditivos e corantes nos teores e especificações estabelecidos pela legislação em vigor. PANP 309/2001 2/7

§ 1º As adições de produtos à gasolina referidas no caput são prerrogativa exclusiva do Distribuidor de Combustíveis Líquidos Derivados do Petróleo, Álcool Combustível e Outros Combustíveis Automotivos

§ 2º É vedado ao Distribuidor vender gasolina que não seja do tipo C.

Art. 6º O Distribuidor deverá lacrar cada compartimento do caminhão-tanque abastecido com gasolina C, com selo numerado, cujo número deverá constar da Nota Fiscal referente à comercialização do produto

Art. 7º O Distribuidor deverá certificar a qualidade da gasolina C após a adição obrigatória de álcool etílico anidro, em amostra representativa do produto a ser entregue ao Revendedor Varejista, e

emitir o Boletim de Conformidade contendo as seguintes características do produto: massa específica e itens especificados da destilação, devidamente assinado pelo responsável técnico das análises laboratoriais efetivadas, com indicação legível de seu nome e número da inscrição no órgão de classe.

§ 1º Na impossibilidade de coletar amostra em tanque de gasolina C a certificação referida no caput será realizada em amostra composta pela gasolina A coletada no tanque que abastece o caminhão-tanque e álcool etílico anidro, nas proporções definidas pela legislação em vigor

§ 2º O Boletim de Conformidade da gasolina C deverá acompanhar a documentação fiscal de comercialização do produto em toda remessa do mesmo ao Posto Revendedor.

§ 3º É responsabilidade exclusiva do Distribuidor garantir que a qualidade da gasolina C contida no caminhão-tanque esteja refletida nos resultados declarados no respectivo Boletim de Conformidade.

§ 4º Os instrumentos laboratoriais utilizados na certificação da gasolina C devem ser mantidos em perfeito estado de funcionamento e serão passíveis de fiscalização por parte da ANP

Art. 8º A ANP poderá, a qualquer tempo e às suas expensas, submeter as Refinarias, Centrais de Matérias-Primas Petroquímicas, Formuladores e Distribuidores a auditoria de qualidade, a ser executada por entidades credenciadas pelo INMETRO, sobre os procedimentos e equipamentos de medição que tenham impacto sobre a qualidade e a confiabilidade dos serviços descritos nesta Portaria.

Art. 9º O Distribuidor deverá enviar à ANP um sumário estatístico dos Boletins de Conformidade, gravado em disquete de 3,5 polegadas para microcomputador ou através do endereço eletrônico distribuidor@anp.gov.br, até o 15º dia do mês subsequente àquele a que se referirem os dados enviados

§ 1º O envio mensal do sumário estatístico deverá ser único para cada Distribuidor, devendo contemplar os dados de todas as bases de distribuição em que opera

§ 2º O sumário estatístico deverá ser gerado no formato de planilha eletrônica, devendo conter

I - identificação do Distribuidor;

II - mês de referência dos dados certificados;

III - volume total comercializado no mês;

IV - identificação das unidades industriais produtoras das gasolinas A adquiridas, e

V - tabela de resultados em conformidade com o modelo abaixo:

Característica	Unidade	Máximo	Média	Mínimo	Desvio
Massa Específica 20 °C	Kg/m ³				
Destilação					
10% evaporado	°C				
50% evaporado	°C				
90% evaporado	°C				
PFE	°C				

onde:

Mínimo, Máximo – valores mínimos e máximos encontrados nas determinações laboratoriais do mês. Média – média ponderada pelos volumes objetos das análises realizadas.

Desvio – desvio padrão da amostragem.

Art. 10. Fica vedada a comercialização das gasolinas automotivas, definidas no art. 2º desta Portaria, que não se enquadrem nas especificações do Regulamento Técnico ou em que sejam identificados

Marcadores regulamentados pela Portaria ANP nº 274 de 1º de novembro de 2001.

Art. 11. Fica sujeita à anuência prévia da ANP a comercialização de gasolinas automotivas fora das especificações do Regulamento

Técnico ANP nº 5/2001 que não se destinem ao abastecimento oferecido ao consumidor pelos Postos Revendedores e Postos de Abastecimento.

Art. 12. O não atendimento ao disposto nesta Portaria sujeita o infrator às penalidades previstas na Lei nº 9.847, de 26 de outubro de 1999, e no Decreto nº 2.953, de 28 de janeiro de 1999.

Art. 13 Ficam revogadas a Portaria ANP nº 197, de 28 de dezembro de 1999, republicada em 21 de agosto de 2000 e a Portaria ANP nº 204, de 18 de agosto de 2000, e demais disposições em contrário.

Art. 14 Esta Portaria entra em vigor na data de sua publicação.

JULIO COLOMBI NETTO

Publicada no DOU de 28/12/2001

REGULAMENTO TÉCNICO ANP Nº 5/2001

1. Objetivo

Este Regulamento Técnico aplica-se às gasolinas automotivas comercializadas em todo o território nacional e estabelece suas especificações.

2. Normas aplicáveis A determinação das características dos produtos será realizada mediante o emprego de Normas Brasileiras (NBR) e Métodos Brasileiros (MB) da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT) ou de normas da American Society for Testing and Materials (ASTM).

Os dados de precisão, repetitividade e reprodutibilidade, fornecidos nos métodos relacionados a seguir, devem ser usados somente como guia para aceitação das determinações em duplicata do ensaio e não devem ser considerados como tolerância aplicada aos limites especificados neste Regulamento.

A análise do produto deverá ser realizada em amostra representativa do mesmo, obtida segundo método ASTM D 4057 - Practice for Manual Sampling of Petroleum and Petroleum Products .

As características constantes da Tabela de Especificação deverão ser determinadas de acordo com a publicação mais recente dos seguintes métodos de ensaio:

Método ABNT	TÍTULO
MB 424	Produtos líquidos de petróleo - Determinação dos tipos de hidrocarbonetos pelo indicador de absorção por fluorescência
MB 457	Combustível - Determinação das características antidetonantes - Índice de octano - Método motor
NBR 4149	Gasolina e misturas de gasolina com produtos oxigenados - Determinação da pressão de vapor - Método seco
NBR 6563	Gás Líquido de Petróleo e Produtos Líquidos de Petróleo - Determinação de enxofre - Método da lâmpada
NBR 7148	Petróleo e Produtos de Petróleo - Determinação da massa específica, densidade relativa e °API - Método do densímetro
NBR 9619	Produtos de Petróleo - Determinação das propriedades de destilação
NBR 13992	Gasolina Automotiva - Determinação do teor de álcool etílico anidro combustível (AEAC)
NBR 14065	Destilados de Petróleo e Óleos Viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital.
NBR 14156	Produtos de Petróleo - Determinação da pressão de vapor - Mini Método
NBR 14359	Produtos de Petróleo - Determinação da corrosividade - Método da lâmina de Cu
NBR 14478	Gasolina - Determinação da estabilidade à oxidação pelo método do período de indução
NBR 14525	Combustíveis - Determinação de goma por evaporação
NBR 14533	Produtos de Petróleo - Determinação do enxofre por Espectrometria de Fluorescência de Raios X (Energia Dispersiva)

Método ASTM	TÍTULO
D 86	Distillation of Petroleum Products
D 130	Detection of Copper Corrosion from Petroleum Products by the Copper Strip Varnish Test
D 381	Existent Gum in Fuels by Jet Evaporation.
D 525	Oxidation Stability of Gasoline (Induction Period Method).
D 1266	Sulfur in Petroleum Products (Lamp Method)
D 1298	Density, Relative Density (Specific Gravity), of API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method
D 1319	Hydrocarbons Types in Liquid Petroleum Products by Fluorescent Indicator Adsorption
D 2622	Sulfur in Petroleum Products by Wavelength Dispersive X-Ray Fluorescence Spectrometry
D 2699	Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Research Method
D 2700	Knock Characteristics of Motor and Aviation Fuels by the Motor Method
D 3120	Trace Quantities of Sulfur in Light Liquid Petroleum Hydrocarbons by Oxidative Microcoulometry
D 3237	Lead In Gasoline By Atomic Absorption Spectroscopy
D 3606	Benzene and Toluene in Finished Motor and Aviation Gasoline by Gas Chromatography
D 4052	Density and Relative Density of Liquids by Digital Density Meter
D 4294	Sulfur in Petroleum Products by Energy Dispersive X-Ray Fluorescence Spectroscopy
D 4953	Vapor Pressure of Gasoline and Gasoline-oxygenate Blends (Dry Method)
D 5190	Vapor Pressure of Petroleum Products (Automatic Method)
D 5191	Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method)
D 5443	Paraffin, Naphthene, and Aromatic Hydrocarbon Type Analysis in Petroleum Distillates Through 200°C by Multi-Dimensional Gas Chromatography

D 5453	Sulphur in light hydrocarbons, motor fuels and oils by ultraviolet fluorescence
D 5482	Vapor Pressure of Petroleum Products (Mini Method – Atmospheric)
D 6277	Determination of Benzene in Spark-Ignition Engine Fuels Using Mid Infrared Spectroscopy.

3. Tabela de Especificação

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	ESPECIFICAÇÃO				MÉTODO	
		Gasolina Comum		Gasolina Premium			
		Tipo A	Tipo C	Tipo A	Tipo C	ABNT	ASTM
Cor	-	(1)	(2)	(1)	(2)	visual (3)	
Aspecto	-	(4)	(4)	(4)	(4)		
Álcool Etílico Anidro Combustível - AEAC	%vol	1 máx (5).	(6)	1 máx. (5)	(6)	NBR 13992	
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	anotar	anotar	anotar	anotar	NBR 7148 NBR 14065	D 1298 D 4052
Destilação						NBR 9619	D 86
10% evaporado, máx.	°C	65,0	65,0	65,0	65,0		
50% evaporado, máx.	°C	120,0	80,0	120,0	80,0		
90% evaporado, máx.(7)	°C	190,0	190,0	190,0	190,0		
PFE, máx.	°C	220,0	220,0	220,0	220,0		
Resíduo, máx.	%vol	2,0	2,0	2,0	2,0		
Nº de Octano Motor - MON, mín.	-	(8) (9)	82,0 (9)	-	-	MB 457	D 2700
Índice Antidetonante -	-	(8)	87,0	(8)	91,0	MB 457	D 2699

IAD, mín.(10)							D 2700
Pressão de Vapor a 37,8 °C (11)	kPa	45,0 a 62,0	69,0 máx.	45,0 a 62,0	69,0 máx.	NBR 4149 NBR 14156	D 4953 D 5190 D 5191 D 5482
Goma Atual Lavada, máx.	mg/100 mL	5	5	5	5	NBR 14525	D 381
Período de Indução a 100°C, mín.	min	(12)(13)	360	(12)(13)	360	NBR 14478	D 525
Corrosividade ao Cu a 50°C, 3h, máx.	-	1	1	1	1	NBR 14359	D 130
Enxofre, máx. (14)	% massa	0,12	0,10	0,12	0,10	NBR 6563 NBR 14533	D 1266 D 2622 D 3120 D 4294 D 5453
Benzeno, máx. (14)	%vol	1,2	1,0	1,9	1,5	-	D 3606 D 5443 D 6277
Pb, máx. (5)	g/L	0,005	0,005	0,005	0,005	-	D 3237
Aditivos (15)	-	-	-	-	-	-	-
Hidrocarbonetos: (14) (16)	%vol					MB 424	D 1319
Aromáticos, máx. (17)		57	45	57	45		
Olefínicos, máx. (17)		38	30	38	30		

- (1) De incolor a amarelada, isenta de corante.
- (2) De incolor a amarelada se isenta de corante cuja utilização é permitida no teor máximo de 50 ppm com exceção da cor azul, restrita à gasolina de aviação
- (3) A visualização será realizada em proveta de vidro, conforme a utilizada no Método NBR 7148 ou ASTM D 1298.
- (4) Límpido e isento de impurezas.
- (5) Proibida a adição. Deve ser medido quando houver dúvida quanto à ocorrência de contaminação.
- (6) O AEAC a ser misturado às gasolinas automotivas para produção da gasolina C deverá estar em conformidade com o teor e a especificação estabelecidos pela legislação em vigor.
- (7) No intuito de coibir eventual presença de contaminantes o valor da temperatura para 90% de produto evaporado não poderá ser inferior à 155 °C para gasolina A e 145°C para gasolina C.
- (8) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor das octanagem MON e do IAD da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor mínimo estabelecido pela legislação em vigor.
- (9) Fica permitida a comercialização de gasolina automotiva com MON igual ou superior a 80 até 30/06/2002.
- (10) Índice antidetonante é a média aritmética dos valores das octanagens determinadas pelos métodos MON e RON.
- (11) Para os Estados do Rio Grande do Sul, Santa Catarina, Paraná, São Paulo, Rio de Janeiro, Espírito Santo, Minas Gerais, Mato Grosso, Mato Grosso do Sul, Goiás e Tocantins, bem como para o Distrito Federal, admite-se, nos meses de abril a novembro, um acréscimo de 7,0 kPa ao valor máximo especificado para a Pressão de Vapor.
- (12) A Refinaria, a Central de Matérias-Primas Petroquímicas, o Importador e o Formulador deverão reportar o valor do Período de Indução da mistura de gasolina A, de sua produção ou importada, com AEAC no teor máximo estabelecido pela legislação em vigor.

(13) O ensaio do Período de Indução só deve interrompido após 720 minutos, quando aplicável, em pelo menos 20% das bateladas comercializadas. Neste caso, e se interrompido antes do final, deverá ser reportado o valor de 720 minutos.

(14) Os teores máximos de Enxofre, Benzeno, Hidrocarbonetos Aromáticos e Hidrocarbonetos Olefínicos permitidos para a gasolina A referem-se àquela que transformar-se-á em gasolina C através da adição de $22\% \pm 1\%$ de álcool. No caso de alteração legal do teor de álcool na gasolina os teores máximos permitidos para os componentes acima referidos serão automaticamente corrigidos proporcionalmente ao novo teor de álcool regulamentado.

(15) Utilização permitida conforme legislação em vigor, sendo proibidos os aditivos a base de metais pesados.

(16) Fica permitida alternativamente a determinação dos hidrocarbonetos aromáticos e olefínicos por cromatografia gasosa. Em caso de desacordo entre resultados prevalecerão os valores determinados pelos ensaios MB424 e D1319.

(17) Até 30/06/2002 os teores de Hidrocarbonetos Aromáticos e Olefínicos podem ser apenas informados.

ANEXO 3

Tabela de parâmetros físico-químico das amostras de gasolina comum tipo C, usada para otimização dos procedimentos analíticos.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Amostra Gasolina (02/2006)
COR	-	Laranja
ASPECTO	-	Isento impurezas
AEAC	% v/v	25,0
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	756,9
DESTILAÇÃO		
10% evaporado, máx.	°C	54,3
50% evaporado, máx.	°C	73,0
90% evaporado, máx.	°C	168,1
PFE, máx.	°C	204,3
Resíduo, máx.	% v/v	1,3
Nº DE OCTANO MOTOR - MON, mín.	-	84,7
RON	-	96,4
ÍNDICE ANTI-DETONANTE (MON + RON)/2, mín.	-	90,6
Benzeno	%v	0,4
Saturado	%v	41,1
Olefinas, máx.	-	17,9
Aromáticos, máx.	-	16

ANEXO 4

Tabela de parâmetros físico-químico das amostras de gasolina comum tipo C usadas no teste da robustez.

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Amostras de Gasolina (11/2008)					
		A	B	C	D	E	F
COR	-	Amarela					Laranja
ASPECTO	-	Límpida e isenta de impurezas					
AEAC	% v/v	25	25	25	25	25	25
Massa específica a 20°C	Kg/m ³	753,7	748,3	752,4	759,8	754,8	747,3
DESTILAÇÃO							
10% evaporado, máx.	°C	53,5	53,6	53,3	53,3	52,9	52,4
50% evaporado, máx.	°C	71,5	71,4	71,9	71,5	72,0	70,6
90% evaporado, máx.	°C	162,2	158,0	163,7	163,3	164,7	156,4
PFE, máx.	°C	191,1	192,1	188,2	192,4	188,9	190,8
Resíduo, máx.	% v/v	1,0	1,1	1,1	0,9	1,1	1,0
Nº DE OCTANO MOTOR - MON, mín.	-	83,2	81,9	83,2	82,5	83,0	81,9
RON	-	96,9	95,0	96,8	95,8	96,3	95,4
ÍNDICE ANTI-DETONANTE (MON + RON)/2, mín.	-	90,1	88,5	90,0	89,2	89,7	88,7
Benzeno	%v	0,21	0,24	0,20	0	0,17	0,27
Saturado	%v	43,7	41,7	43,2	46,0	45,2	41,8
Olefinas, máx.	-	16,2	18,1	16,7	12,9	15,0	18,8
Aromáticos, máx.	-	14,4	14,4	14,5	15,3	14,6	15,0