



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

Uma metodologia automatizada por fluxo-batelada para a
preparação de microemulsões de gasolina e de nafta para
a determinação de íons metálicos por espectrometria de
absorção atômica em forno de grafite

Francisco Antonio da Silva Cunha

João Pessoa – PB - Brasil
Março/2011



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**Uma metodologia automatizada por fluxo-batelada para a
preparação de microemulsões de gasolina e de nafta para
a determinação de íons metálicos por espectrometria de
absorção atômica em forno de grafite**

Francisco Antonio da Silva Cunha*

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

Orientador: **Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo**

2ª Orientador: **Prof. Dr. Luciano Farias de Almeida**

* Bolsista (Capes)

João Pessoa – PB - Brasil
Março/2011

C972u Cunha, Francisco Antonio da Silva.

Uma metodologia automatizada por fluxo-batelada para a preparação de microemulsões de gasolina e de nafta para a determinação de íons metálicos por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite / Francisco Antonio da Silva Cunha. - - João Pessoa: [s.n.], 2011.

84f. : il.

*Orientador: Mário César Ugulino de Araújo e Luciano Farias de Almeida.
Dissertação (Mestrado) – UFPB/CCEN.*

1.Química analítica. 2.Microemulsões. 3.Gasolina. 4.Nafta. 5.Metais.

UFPB/BC

CDU: 543(043)

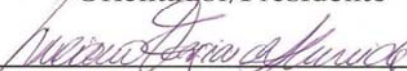
Dissertação de Mestrado submetida ao Corpo Docente do Programa de Pós-Graduação em Química do Departamento de Química do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal da Paraíba como parte dos requisitos para a obtenção do grau de Mestre em Química, área de concentração Química Analítica.

Aprovada pela banca examinadora:

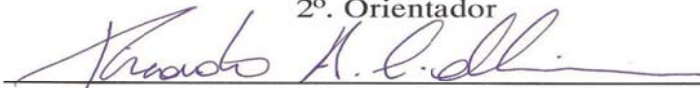
Aprovada pela banca examinadora:



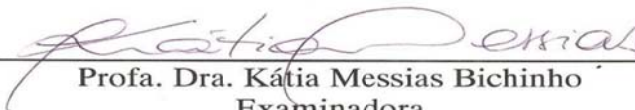
Prof. Dr. Mário César Ugulino de Araújo
Orientador/Presidente



Prof. Dr. Luciano Farias de Almeida
2º. Orientador



Prof. Dr. Ricardo Alexandre Cavalcanti de Lima
Examinador



Profa. Dra. Kátia Messias Bichinho
Examinadora

"No caráter, na conduta, no estilo, em todas as coisas, a simplicidade é a
suprema virtude."

Henry Wadsworth

Dedico este trabalho a Deus, pelas oportunidades oferecidas, à
minha mãe, Flávia, aos familiares que me incentivaram, em especial
a Luiz Carlos e Ana Cristina, pelo apoio e amizade.
Aos amigos que me auxiliaram nos momentos de dificuldade.

Com amor e gratidão,

Muito obrigado.

AGRADECIMENTOS

"O Amor é a única força capaz de transformar um inimigo num amigo."

Marthin Luther King.

- A Deus, que sempre tem me abençoado, fortalecido e presenteado com amigos e oportunidades.
- À minha mãe, Flávia da Silva, que dedicou uma vida de trabalho e esforços aos seus filhos.
- Aos meus tios, Luiz Carlos e Ana Cristina, por todo auxílio e pela amizade sincera.
- Ao professor Mário César Ugulino de Araújo pela oportunidade de trabalho, confiança e ensinamentos.
- Ao amigo Luciano Farias de Almeida pela oportunidade de aprendizagem, ensinamentos e sugestões acadêmicas e pessoais desde a época de voluntário no LAQA.
- Ao professor Edvan Cirino da Silva, que gentilmente me ofereceu uma oportunidade de aprendizagem que transformou minha vida.
- À professora Solange Cadore, que me recebeu de braços abertos e por toda atenção e suporte oferecidos.
- Ao professor Ivo Milton Raimundo Júnior, que me recebeu com toda gentileza em Campinas.
- Aos amigos Juliana Cortez, Lucas, Thiaguinho, Olímpio, Sol, Lívia, Cíntia, Nícolas, dentre outros, por toda a amizade recebida em Campinas.
- A todos os amigos que ganhei durante este período no LAQA.
- À Capes pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO	i
Agradecimentos.....	vii
Sumário	vi
LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE ABREVIATURAS.....	xv
RESUMO.....	xvii
ABSTRACT	xviii
1. INTRODUÇÃO.....	7
1.1 – Caracterização geral do problema	7
1.2 – Objetivos e Metas.....	9
1.2.1 – Objetivo geral	9
1.2.2 – Metas.....	10
1.3 – Determinação de metais em petróleo e produtos derivados	10
1.4 – Microemulsões: Teoria e aplicações	15
1.4.1 – Diagramas de fases das microemulsões.....	22
1.4.2 – Aplicações das microemulsões.....	25
1.5 – Analisadores em fluxo-batelada	27
2.0 – Experimental	33
2.1 – Instrumentação	33
2.2 – Reagentes e amostras	34
2.3 – Analisador fluxo-batelada com propulsão a pistão.....	35
2.4 – Válvulas solenoides	37
2.5 – Acionador de válvulas	37
2.6 – Microcomputador	38
2.7 – Funcionamento do analisador fluxo-batelada	38
2.8 – Etapas analíticas	40
2.8.1 – Enchimento dos canais.....	41
2.8.2 – Preparação das misturas	41
2.8.3 – Limpeza da câmara e troca de amostras.....	42
2.8.4 – Procedimento das medidas de vazão.....	43
2.8.5 – Levantamento dos diagramas de fases das microemulsões	43

2.9 – Programa de controle do sistema	44
2.9.1 – Descrição do programa	45
3.0 – Resultados e Discussão	49
3.1 – Pirólise e atomização.....	49
3.2 – Estudo do Co-tenssoativo	58
3.3 – Estudo da composição ótima das microemulsões	60
3.4 – O efeito da elasticidade do ar dentro da câmara.....	64
3.5 – Condições operacionais do PPFBA	65
3.6 – Comparação dos procedimentos manual e automático	69
3.7 – Estudo da exatidão do método	76
4.0 – Conclusão	79
5.0 – Referências Bibliográficas	81

LISTA DE FIGURAS

- FIGURA 1.** Esquema representativo da microestrutura esférica das microemulsões do tipo W/O (a) e do tipo O/W (b). Adaptado de Oliveira et al^[59]16
- FIGURA 2.** Orientação das moléculas de tensoativo e co-tensoativo na interfase óleo-água. $\gamma_{O/A}$ = tensão interfacial inicial entre o óleo e a água; π = pressão lateral bidimensional e γ_i = tensão de interface entre óleo e água. Adaptado de Oliveira et al^[59]20
- FIGURA 3.** Representação do gradiente da tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa nas microemulsões. $(\gamma_{O/A})_a$ = tensão interfacial original entre óleo e água, π_G = pressão no filme antes da curvatura e γ_ϕ = tensão interfacial reduzida entre óleo e água. Adaptado de Oliveira et al^[59]21
- FIGURA 4.** Representação da curvatura que ocorre na formação de uma microemulsão. $(\gamma_{O/A})_a$ = tensão interfacial original entre óleo e água, π_G = pressão no filme antes da curvatura; π_0 e π_A = pressões laterais da fase óleo e da fase água, respectivamente. Adaptado de Oliveira et al^[59]22
- FIGURA 5.** Diagrama de fases de um sistema com quatro componentes.....24
- FIGURA 6.** Diagrama do flow-batch original. A,T,A_M,I e V representam água, titulante, amostra, solução indicadora e válvulas, respectivamente. CM: câmara de mistura. D: detector. V_d: válvula do detector.....30

FIGURA 7. Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite modelo AAnalyst 600 da Perkin-Elmer.....33

FIGURA 8. Analisador fluxo-batelada com propulsão a pistão. AV = Acionador de válvulas, AA = Amostrador automático, CM = Câmara de mistura, AM = Agitador magnético, GF AAS = Espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, MC = Microcomputador, MP = Motor de passo, CCM = Circuito de controle do motor de passo; V = Válvulas solenóides, P = Solução Padrão, D = Diluente (água ou branco), A = Amostra; P = Solução padrão; E = Mistura Emulsificante; S = Saída da câmara e D/A = Comutação descarte-amostrador. Os trechos em vermelho e verde indicam as linhas de controle dos endereços 378 e 37H da LPT1, respectivamente. Os trechos em azul indicam os tubos de condução dos fluidos. As marcas (x) nas saídas das válvulas (V_A , V_D , V_P , V_E e V_S) indicam que estas vias estão vedadas.....35

FIGURA 9. Vista em corte transversal do analisador fluxo-batelada com propulsão a pistão: a = motor de passo; b = eixo do motor de passo; c = pino de conexão; d = parafuso de transmissão; e = colunas de suporte do motor; f = cabeça do pistão; g = barras-guia do pistão; h = conexão entre a câmara de mistura e o conjunto de propulsão; i = suporte do conjunto de propulsão; j = corpo do pistão; k = o-ring de borracha; l = colunas de suporte do sistema; m = conexões das válvulas solenóides; o = câmara de mistura e p = barra magnética. As extremidades do curso do pistão são indicadas por N(nível inferior) e N'(nível superior). As dimensões estão expressas em milímetros.....36

FIGURA 10. Válvulas solenoides de três vias utilizadas no analisador...37

FIGURA 11. Diagrama esquemático do atuador eletrônico. C0-C6 representam os pinos de saída da porta paralela LPT1 e GND é o aterramento do circuito.....38

FIGURA 12. Diagrama esquemático das etapas operacionais do sistema desenvolvido. **a) Etapa inicial; b) Enchimento da câmara; c) Preparação para descarte; e d) Descarte.** Os terminais das válvulas marcados em vermelho indicam que a saída vedada da válvula foi selecionada. Apenas a válvula $V_{D/A}$ é usada como válvula de três vias, as demais usam apenas uma de suas vias no direcionamento dos fluidos.40

FIGURA 13. Interface gráfica do programa de gerenciamento do sistema fluxo-batelada com propulsão a pistão. O programa gerencia a produção das misturas, a limpeza da câmara, a troca de amostras e o enchimento de canais vazios (realizado no início das análises).45

FIGURA 14. Curva de pirólise para o cobre.....50

FIGURA 15. Curva de atomização para o cobre.....50

FIGURA 16. Curva de pirólise para o cromo.....51

FIGURA 17. Curva de atomização para o cromo.....51

FIGURA 18. Curva de pirólise para o chumbo.....52

FIGURA 19. Curva de atomização para o chumbo.....52

- FIGURA 20.** Pico de absorção para um padrão analítico de $5\mu\text{gL}^{-1}$ de cobre.....53
- FIGURA 21.** Pico de absorção para cobre em uma amostra de microemulsão de gasolina.....54
- FIGURA 22.** Pico de absorção para um padrão analítico de $5\mu\text{gL}^{-1}$ de cromo.....55
- FIGURA 23.** Pico de absorção para cromo em uma amostra de microemulsão de gasolina.....56
- FIGURA 24.** Pico de absorção para um padrão analítico de $5\mu\text{gL}^{-1}$ de chumbo.....57
- FIGURA 25.** Pico de absorção para chumbo em uma amostra de microemulsão de nafta.....58
- FIGURA 26.** Diagrama de fases para microemulsões de gasolina preparadas com mistura emulsificante (E) 25% triton X-100 em terc-butanol. A = água e G = gasolina. O ponto S indica a composição ótima da microemulsão.....61
- FIGURA 27.** Diagrama de fases para microemulsões de gasolina preparadas com mistura emulsificante (E) 50% triton X-100 em terc-butanol. A = água e G = gasolina.....62
- FIGURA 28.** Diagrama de fases para microemulsões de gasolina preparadas com mistura emulsificante (E) 75% triton X-100 em terc-butanol. A = água e G = gasolina.....62

FIGURA 29. Diagrama de fases para microemulsões preparada com mistura de nafta (N), água (A) e 1-propanol (P). O ponto S indica a composição ótima da microemulsão.....	64
FIGURA 30. Curva de calibração para as válvulas de gasolina.....	66
FIGURA 31. Curva de calibração para as válvulas da solução emulsificante.....	66
FIGURA 32. Curva de calibração para as válvulas da água.....	67
FIGURA 33. Curva de calibração para as válvulas do 1-propanol.....	67
FIGURA 34. Curva de calibração para as válvulas da nafta.....	68
FIGURA 35. Curva analítica para o Cu.....	70
FIGURA 36. Curva analítica para o cromo.....	71
FIGURA 37. Curva analítica para o chumbo.....	71
FIGURA 38. Gráfico dos resíduos para cobre.....	72
FIGURA 39. Gráfico dos resíduos para cromo.....	73
FIGURA 40. Gráfico dos resíduos para chumbo.....	73

LISTA DE TABELAS

- TABELA 1.** Programa de aquecimento do forno de grafite do espectrômetro da Perkin-Elmer AAnalyst 600, para a determinação de Pb (com modificador), Cu e Cr em amostras de gasolina e nafta. Para todos os metais a vazão do gás foi de 250 mL/min..... 34
- TABELA 2.** Volumes de álcool necessários para atingir a transparência da mistura. Volumes de água, amostra e surfactante foram 4,0, 5,0 e 1,5 mL respectivamente 59
- TABELA 3.** Equações estimadas das curvas de volume vs tempo. Volume e tempo são expressos em mL e s, respectivamente 65
- TABELA 4.** Equações estimadas para as curvas de concentração vs absorvância. A concentração é expressa em $\mu\text{g L}^{-1}$ 70
- Tabela 5.** Limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e massa característica para Cu, Cr e Pb. As unidades entre parênteses indicam as concentrações.....72
- Tabela 6.** Análise da variância (ANOVA) para o cobre, o cromo e o chumbo. Reg. – regressão; Res – resíduo; F. aj. – falta de ajuste e E. P. –

erro puro. Os números entre parênteses são os graus de liberdade utilizados para o cálculo dos parâmetros.....74

Tabela 7. Resultados da determinação de Cu e Cr em amostras de gasolina e Pb em amostras de nafta. Todas as concentrações estão expressas em μgL^{-1}75

Tabela 8. Resultados dos testes de recuperação (%) para as amostras de gasolina e nafta sob a forma de microemulsões.....76

Tabela 9. Resultados dos testes de recuperação (%) para as amostras de gasolina e nafta sob a forma de microemulsões (método manual).....77

LISTA DE ABREVIATURAS

EIA	Administração de Informação de Energia
HPLC	Cromatografia líquida de alta eficiência
DL AAS	Espectrometria de absorção atômica com laser de diodo
TMM	Tricarbonil metilciclopentadienil manganês
TCM	Tricarbonil ciclopentadienil manganês
ICP-OES	Espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado
ICP-MS	Espectrometria de massas com plasma indutivamente acoplado
DE-XRFS	Espectrometria de fluorescência de raios X com energia dispersiva
HR-CS FAAS	Espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua de alta resolução
NAA	Análise de ativação de nêutrons
GF AAS	Espectrometria de absorção atômica em forno de grafite
STPF	Temperatura estabilizada da plataforma do forno
THF	Tetrahidrofurano
FIA	Análise por injeção em fluxo
FAAS	Espectrometria de absorção atômica em chama
FI	Injeção em fluxo
FBA	Analisador em fluxo-batelada
PPFBA	Analisador em fluxo-batelada com propulsão à pistão
HLB	Balanco Hidrofílico/Lipofílico
SANS	<i>Epalhamento de nêutron em baixo ângulo</i>
SAXS	<i>Espalhamento de raios-X em ângulo pequeno</i>
UV-VIS	Espectrometria no ultravioleta-visível
ET AAS	Espectrometria de absorção atômica com atomização eletrotérmica

THGA	Atomizador de grafite aquecido transversalmente
ANOVA	Análise da variância
LOD	Limite de detecção
LOQ	Limite de quantificação

RESUMO

Título: Uma metodologia automatizada por fluxo-batelada para a preparação de microemulsões de gasolina e de nafta para a determinação de íons metálicos por espectrometria de absorção atômica em forno de grafite

Autor: Francisco Antônio da Silva Cunha

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia automática para a análise de metais em gasolina e nafta na forma de microemulsões utilizando um analisador em fluxo-batelada com propulsão a pistão para a preparação das soluções e posterior quantificação dos analitos por GF AAS. Três estudos foram realizados, sendo o primeiro referente ao estudo da composição ótima das microemulsões feito através da construção de diagramas de fases para a gasolina e para a nafta. O segundo estudo tratou de aperfeiçoar todos os parâmetros operacionais do sistema automático para a produção das soluções e também em relação ao seu acoplamento ao instrumento de análise. Por fim foi realizado a otimização dos parâmetros operacionais do GF AAS para a quantificação dos metais, que foram quantizados de dois modos, sendo a primeira quantificação através de um procedimento de preparação manual das microemulsões e a segunda pela preparação automática das mesmas. Os dois resultados obtidos foram então comparados através do teste t pareado a um nível de 95% de confiança, sem diferenças estatísticas relevantes entre os dois procedimentos. Além disso, testes de recuperação realizados indicaram precisão satisfatória para as duas metodologias investigadas, com recuperações médias nas faixas de 88 a 93% para o método automático e entre 86 a 92% ambos sem diferenças significativas a um nível de 95% de confiança. As massas características obtidas foram de 0,36pg para Cu, 0,29pg para Cr e 0,87pg para Pb, com limites de detecção e quantificação respectivamente de 0,073 e 0,22 para Cu, 0,024 e 0,72 para Cr e 0,115 e 0,346 para Pb.

Palavras-chaves: microemulsões, gasolina, nafta, metais, GF AAS, FBA

ABSTRACT

Title: An automated methodology for flow-batch for the preparation of microemulsions of gasoline and naphtha for the determination of metals ions by graphite furnace atomic absorption spectrometry

Author: Francisco Antonio da Silva Cunha

In this work we have developed an automated methodology for the analysis of metals in gasoline and naphtha in the form of microemulsions using a flow-batch analyzer with piston propulsion for the preparation of microemulsions and quantification of analytes by GF AAS. Three studies were conducted, the first concerning the study of optimal composition of microemulsions made through the construction of phase diagrams for gasoline and naphtha. The second study sought to improve all operational parameters of the automatic system for the production of solutions and also in relation to their coupling to the instrument for analysis. Finally it was done to optimize the operating parameters of the GF AAS for the quantification of metals which have been quantized in two ways, the first quantification by a procedure manual preparation of microemulsions and the second by the same automatic preparation. The two results were then compared by paired t test at a 95% level of confidence, no significant differences between the two relevant procedures. Furthermore, recovery tests performed showed acceptable accuracy for the two methods investigated, with average recoveries in the ranges from 88 to 93% for the automatic method and between 86 to 92% without significant differences in both a 95% level of confidence. The characteristic masses obtained were 0.36pg for Cu, 0.29pg for Cr and 0.87pg for Pb, with limits of detection and quantification respectively of 0.073 and 0.22 for Cu, 0.024 and 0.72 for Cr and 0.115 and 0.346 for Pb.

Keywords: microemulsion, gasoline, naphtha, metals, GF AAS, FBA.

"O meu mandamento é este: amem uns aos outros como eu amo vocês."

João 15:12

INTRODUÇÃO

Capítulo 1

1. INTRODUÇÃO

1.1 – Caracterização geral do problema

Atualmente, a necessidade de combustíveis tem aumentado consideravelmente, seja por parte da população, devido à mudança no padrão de consumo das grandes cidades, seja pela demanda da indústria do petróleo/petroquímica. De acordo com a Administração de Informação sobre Energia, EIA, o consumo mundial de combustíveis para veículos tem crescido rapidamente nos últimos 15 anos e é esperado que este crescimento continue no futuro^[1].

Consequentemente, o elevado consumo de combustíveis traz sérios riscos, tanto para a saúde humana, devido à emissão de metais e outros compostos nocivos, através da queima dos combustíveis, quanto pelo lançamento de compostos orgânicos perigosos no meio ambiente, o que tem causado graves problemas ambientais. Elementos tóxicos em combustíveis representam uma importante fonte de poluição, principalmente nas grandes cidades e nas proximidades das estradas, mesmo em baixas concentrações, uma vez que o consumo de combustíveis é elevado^[2].

A indústria de petróleo/petroquímica está se tornando cada vez mais consciente da importância dos vestígios dos constituintes elementares dos processos que se alimentam de hidrocarbonetos e do impacto destes componentes nos produtos que produzem. Vários dos principais processos petroquímicos são afetados de diversas formas por metais em quantidades traço durante a alimentação do processo. Por exemplo, craqueamento sob vapor, o principal processo utilizado para a produção de etileno para polietileno, incorpora fornos e outros componentes sujeitos à corrosão por diversos elementos^[3].

Entre os diversos produtos do petróleo a nafta e, sobretudo, a gasolina, têm recebido bastante atenção dos pesquisadores, visto a importância destes compostos na atualidade.

A gasolina é um líquido volátil que é usado em motores de combustão interna. É formada por uma mistura de hidrocarbonetos, entre 4-12 carbonos, como parafinas, naftenos, olefinas e hidrocarbonetos aromáticos derivados do petróleo bruto acrescido de uma pequena quantidade de aditivos para melhorar sua estabilidade, controle de formação de depósitos no motor, o rendimento e modificar outras características^[4, 5]. A nafta é uma fração do petróleo composta de uma mistura complexa de mais de uma centena de compostos hidrocarbonetos entre 4-15 carbonos. É o principal meio usado pelas indústrias petroquímicas para a produção de uma grande variedade de produtos químicos como benzeno, tolueno, xilenos, etilenos, propilenos etc^[6].

Frente a este cenário mundial do consumo, o controle da qualidade de metais e metaloides em combustíveis é de grande relevância. A presença de metais em combustíveis, a menos que sejam adicionados propositalmente, é geralmente indesejável, pois podem ser responsáveis pela decomposição e pelo pobre desempenho do combustível, provocando corrosão no motor e a formação de precipitados.

Alguns metais são constituintes naturais do óleo bruto, outros podem ser adicionados à gasolina como contaminantes, por exemplo, com o equipamento de destilação e de refino do óleo ou durante o armazenamento e transporte^[7-11]. Certas espécies metálicas e metaloides, mesmo em níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$, em gasolina, nafta e querosene são responsáveis por catalisarem reações oxidativas, o que diminui muito a estabilidade térmica nesses combustíveis. Além disso, os níveis de concentração de elementos tóxicos em potencial devem ser avaliados desde a gasolina a outros combustíveis fósseis utilizados em usinas de energia a petróleo e em automóveis^[12].

A quantificação de metais traço em nafta é importante para várias estações de craqueamento, pois metais traço podem desativar a catálise do processo, além de causar problemas de corrosão nos equipamentos. Ainda, a liberação de elementos tóxicos como As, Hg e Pb no meio ambiente durante o refino é também uma questão preocupante^[13].

Outra importante fonte de poluição nas grandes áreas urbanas é causada pela emissão dos automóveis. Os veículos a motor são uma fonte onipresente de emissões atmosféricas, que podem potencialmente resultar em uma contaminação generalizada do meio ambiente e têm impactos diretos e indiretos sobre a saúde humana, especialmente a saúde das crianças^[14].

É bem conhecido que elementos traço em produtos petroquímicos são liberados durante a combustão, alguns deles como, por exemplo, Cd, Hg, Se e Pb, com efeitos para a saúde humana e o meio ambiente^[15]. Metais como Cu podem atuar como catalisadores, fornecendo os radicais livres que promovem a deterioração oxidativa de olefinas, presentes na gasolina, à formação de goma^[16]. Cd, Pb, Hg e Cr são metais com importância ambiental e toxicológicas^[2, 11, 13, 17-21].

Sendo assim, frente ao que foi apresentado, é notória a importância do controle da qualidade dos combustíveis seja do ponto de vista econômico e ambiental, seja para a saúde das pessoas, o que justifica a realização deste trabalho.

1.2 – Objetivos e Metas

1.2.1 – Objetivo geral

Este trabalho propõe o desenvolvimento de uma metodologia automática para a determinação de metais em gasolina e nafta na forma de microemulsões através do acoplamento de um analisador automático para a preparação das amostras, a um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite para a quantificação. Todos os parâmetros operacionais e metodológicos serão otimizados para que a metodologia seja aplicada a amostras reais.

1.2.2 – Metas

1. Estudo experimental das microemulsões de gasolina e nafta para a obtenção da composição ótima que será utilizada na metodologia a ser desenvolvida;
2. Otimização dos parâmetros operacionais do analisador automático para estipular suas configurações de uso para o acoplamento ao espectrômetro;
3. Obtenção dos parâmetros operacionais do espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite para análise de metais através do levantamento das curvas de pirólise e atomização;
4. Estudo do acoplamento do analisador ao forno de grafite para a realização de testes e ajustes adequados;
5. Aplicação e validação da metodologia desenvolvida a amostras reais.

1.3 – Determinação de metais em petróleo e produtos derivados

A presença das espécies metálicas Ag, As, Pb, Ni, Ba, Sn, V etc é comum em amostras de petróleo bruto e seus derivados. Entre estes metais, V e o Ni apresentam grande importância analítica devido às altas concentrações (cerca de 1000 e 250 $\mu\text{g g}^{-1}$, respectivamente) e suas propriedades catalíticas [13, 22]. Metais como Ba e Ca podem ser adicionados como anticorrosivos ou dispersantes[22].

Na literatura há uma grande variedade de metodologias desenvolvidas e técnicas utilizadas para a quantificação de metais em petróleo e produtos derivados. Combinando a cromatografia líquida de alta eficiência, HPLC, com a absorção atômica com diodo laser, DL AAS, foi possível quantificar manganês na forma de organo-complexo, TMM e TCM, em gasolina [23]. A determinação de enxofre e metais traço em amostras de petróleo bruto foi realizada por espectrometria de emissão ótica com plasma indutivamente acoplado, ICP-OES, e com espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado, ICP-MS [24,

^[25]. Olarije e Oderinde^[26] determinaram onze metais em óleos brutos nigerianos utilizando espectrometria de fluorescência de raios X com energia dispersiva, DE-XRFS. Outros trabalhos também têm sido relatados utilizando a espectrometria de fluorescência ^[27]. Resta e colaboradores determinaram Cu, Cr, Fe, Ni, Sb, Pb e Zn em óleos lubrificantes utilizando a espectrometria de absorção atômica em chama com fonte contínua de alta resolução, HR-CS FAAS^[28]. Shaw e colaboradores, em 1981, propuseram um método usando a análise por ativação de nêutrons, NAA, para a análise de vários produtos derivados do óleo bruto incluindo a nafta ^[29].

Entretanto, apesar dos resultados satisfatórios apresentados por essas metodologias para a determinação de metais em petróleo e produtos derivados, são consideradas onerosas do ponto de vista técnico e os métodos de preparo de amostras, além de serem dispendiosos, devido ao uso de grandes quantidades de reagentes e amostras, são demorados, podem aparecer problemas de estabilidade da amostra e, assim, acabam podendo adicionar novas fontes de erros experimentais.

Uma alternativa viável aos métodos citados é a espectrometria de absorção atômica em forno de grafite, GF AAS ^[30-33]. Esta técnica possui alta seletividade e precisão, é relativamente mais acessível que as técnicas de espectrometria de fluorescência e ICP OES/MS e, por ser muito sensível, consegue atingir limites de detecção comparáveis aos dessas técnicas mais sofisticadas. Esta última característica é fundamental para a determinação de metais em combustíveis e outros derivados de petróleo, visto que a concentração de metais nessas matrizes pode atingir níveis de $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ainda menores. É ainda uma técnica monoelementar, mas sua sensibilidade é adequada para a maioria dos casos e um mínimo de pré-tratamento da amostra é necessário ^[11, 18, 20, 34].

A remoção da matriz durante a etapa de pirólise e aplicação da condição de "Temperatura estabilizada da plataforma do forno", STPF ^[35], são necessários para determinação precisa de metais traço em amostras

de alta carga orgânica (tais como derivados do petróleo) usando soluções de calibração aquosas preparadas com padrões inorgânicos [34].

Entretanto, as matrizes dos derivados do petróleo apresentam alguns desafios para sua análise, devido a algumas de suas características: composição complexa, quase completamente composta por substâncias orgânicas; viscosidade muito elevada (no caso do óleo bruto e outros derivados oleosos pesados); viscosidade muito baixa (no caso da gasolina, óleo diesel e nafta); alta volatilidade (gasolina, nafta) e diversidade de formas de ocorrência dos metais (livre, iônica, óxidos, sulfetos, organometálicos).

A complexidade destas matrizes motivou o surgimento de várias metodologias e cada vez mais direcionados para cada técnica analítica empregada ou para cada metal ou grupo de metais sob investigação. Em análise de petróleo e seus derivados tem-se recorrido ao uso de diluição com tetrahidrofurano (THF) e digestão por via úmida [26, 36], digestão assistida por micro-ondas [37], extração com HNO_3 a 40% [38], com BrCl [27] e ICl [39] e por ponto nuvem [40], introdução direta de amostra após a diluição com um solvente [41], combustão controlada [42], com sistema de mistura de solventes [43], na forma de emulsões [44, 45] e microemulsões [5].

Contudo, os métodos desenvolvidos para a determinação de metais em produtos derivados do petróleo geralmente baseiam-se no pré-tratamento das amostras utilizando procedimentos manuais, que apresentam elevado risco de contaminação, consomem grandes quantidades de reagentes e amostras, são lentos, cansativos, trabalhosos e, desta forma, de elevado custo analítico. Além disso, algumas dessas técnicas requerem o uso de reagentes tóxicos, que necessitam de cuidados especiais de acondicionamento, uso, e disposição final, elevando o risco de acidentes por parte do analista. Para contornar estes problemas, os pesquisadores têm recorrido ao uso de analisadores automáticos, porém, são poucos os trabalhos envolvendo a análise de petróleo e seus derivados.

Na literatura são registrados alguns trabalhos onde foram desenvolvidos analisadores automáticos em fluxo para determinação de metais [46] em combustíveis e até em lubrificantes, por exemplo, um trabalho que usa um sistema de análise por injeção em fluxo acoplado a GF AAS para determinação de cromo em óleos lubrificantes [47]. Analisadores FIA têm sido propostos para determinação de vários metais em amostras de óleo vegetal por ICP-MS [48]. Também, pode ser citado o analisador automático para formação *on-line* de emulsões onde as misturas formadas passam por uma pequena câmara de agitação antes de serem aspiradas pelo sistema de nebulização de um ICP-OES [49]. Entretanto, este analisador apresenta desvantagens como: dificuldade para o bombeamento dos solventes e extinção da tocha de plasma devido à dimensão das gotículas das emulsões, além de outros inconvenientes como a utilização de reservatórios selados e pressurizados com nitrogênio e até mesmo o uso de mais de uma bomba peristáltica e de tubos à base de Solvaflex®.

Taylor e Trevaskis [46] determinaram Pb em amostras de gasolina, através de um sistema FIA usando a espectrometria de absorção atômica em chama, FAAS, como técnica de detecção. As dificuldades no bombeamento de solventes orgânicos em sistemas de injeção em fluxo FI, foram contornadas utilizando sistemas de bombeamento que usam água no deslocamento do solvente através de um reservatório selado ou utilizando tubos de propulsão de fluidos a base de Solvaflex®.

Roscoe e colaboradores [50] utilizaram um analisador FI na determinação de K em gasolina e óleos lubrificantes usando a emissão atômica em chama como técnica de detecção. A propulsão dos fluidos foi feita através de um reservatório selado e pressurizado com nitrogênio.

Outros analisadores foram propostos para emulsificação de amostras de óleo vegetal para determinação de vários metais por ICP-MS [48, 51]. Entretanto, as emulsões preparadas através destas metodologias apresentavam gotículas de óleo com dimensões suficientes para gerar instabilidade e extinção da tocha de plasma devido à falta de uma

agitação eficiente. Para contornar este problema, Anthemidis *et al.*^[49] propuseram um sistema em fluxo para formação de emulsões em linha, no qual as misturas formadas passam por uma pequena câmara de agitação antes de serem aspiradas pelo sistema de nebulização do instrumento (ICP OES). Teixeira *et al.*^[52] determinaram Cu, Fe, Ni e Zn em etanol por FAAS utilizando um sistema FIA para pré-concentração em linha das amostras. Mesmo apresentando configurações físicas bastante simples e poucas etapas analíticas, estes analisadores requerem o uso de uma ou duas bombas peristálticas, o que eleva seu custo operacional. Além de tudo isso os analisadores FIA, mesmo com o sucesso de suas aplicações em análise de combustíveis, apresentam também limitações quanto à sua flexibilidade e versatilidade de operação, devido às suas configurações físicas, que geralmente projetam-se para que seja atendida apenas uma demanda analítica específica.

Este levantamento bibliográfico evidencia a escassez de métodos de análise em fluxo para análise de petróleo e seus derivados. São poucas as propostas para análise automática deste tipo de matriz usando GF AAS. Um caminho para superar todos esses inconvenientes, consiste em se desenvolver sistemas automáticos como os analisadores em fluxo-batelada, FBA^[53], que são os mais flexíveis e versáteis desenvolvidos até o presente momento. Para contribuir para o estado-da-arte da análise de combustíveis é proposto aqui o desenvolvimento de uma metodologia automática utilizando um analisador fluxo-batelada com propulsão à pistão^[54], PPFBA, para a preparação de microemulsões de gasolina e nafta para posterior determinação de metais. Os analisadores FBA apresentam características relevantes frente aos sistemas em fluxo apresentados e as microemulsões são sistemas químicos que apresentam propriedades físicas e químicas muito atraentes para uso em sistemas em fluxo. As microemulsões junto com os analisadores FBA serão apresentadas e discutidas em detalhes nas próximas seções.

1.4 – Microemulsões: Teoria e aplicações

Em 1943, Hoar e Schulman ^[55] divulgaram seus estudos sobre sistemas transparentes formados espontaneamente pela mistura de duas substâncias imiscíveis (em geral óleo e água) e quantidades adequadas de um tensoativo iônico e de um álcool de cadeia média. Surgiam assim as microemulsões, termo introduzido na literatura dezesseis anos mais tarde por Schulman ^[56].

Atualmente, a definição mais aceita é aquela proposta por Danielsson e Lindman ^[57] a qual descreve as microemulsões como sendo soluções líquidas, opticamente isotrópicas e estáveis termodinamicamente, compostas de água, óleo e tensoativo.

As microemulsões são caracterizadas como agregados esféricos com diâmetros típicos entre 0,01 e 0,14 μm e constituídas por misturas ternárias ou quaternárias homogêneas e com tensão superficial com valores próximos a zero. Suas estabilidades mecânica e termodinâmica permitem sua formação sem a necessidade de aplicação de trabalho mecânico. Além disso, apresentam transparência, baixa viscosidade e isotropia. As microemulsões podem ser formadas a partir das emulsões pela adição de um co-tensoativo, que geralmente é um álcool ou uma amina. Todavia, estudos realizados em meados do século passado ^[58] mostram que alguns sistemas formados na ausência de tensoativos também exibem propriedades de microemulsões.

Assim como as emulsões, as microemulsões podem ser classificadas segundo a polaridade das fases dispersa e dispersante e segundo a quantidade de fase dispersa. Quando a fase dispersa é apolar e o meio dispersante é polar o sistema é classificado como óleo em água O/A. Quando a fase dispersa é polar o sistema formado é classificado como água em óleo A/O e bicontínuo quando as duas fases apresentam polaridades semelhantes. Uma microemulsão é dita diluída quando o sistema contém cerca de 0,1% (v/v) de fase dispersa, concentrada quando contém até 74% (v/v) de fase dispersa e altamente concentrada quando há mais de 74% de fase dispersa. Um diagrama esquemático da

microestrutura mais comum dos sistemas O/A e A/O é mostrado na Figura 1.

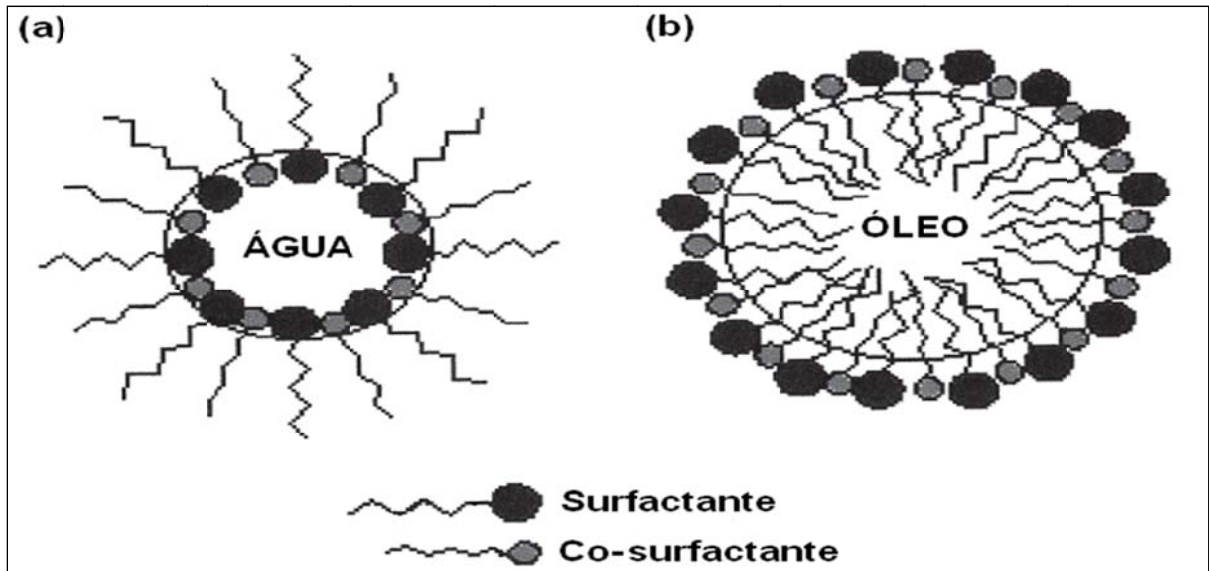
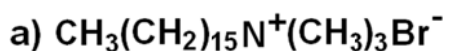


Figura 1. Esquema representativo da microestrutura esférica das microemulsões do tipo A/O (a) e do tipo O/A (b). Adaptado de Oliveira *et al*^[59].

Estes sistemas apresentam ainda outra importante característica que é a capacidade de inversão de sistemas O/A para A/O e vice-versa sem a ocorrência de descontinuidade no sistema. Isto se dá, aumentando a quantidade de um dos componentes na mistura (óleo ou água) dentro de certos limites ou simplesmente mudando o tipo de tensoativo^[60].

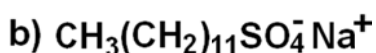
Como já discutido anteriormente, as microemulsões geralmente são formadas pela combinação de três a cinco componentes, tais como, tensoativo, fase aquosa, fase oleosa e, quando necessário, o co-tensoativo, sendo que a orientação para sistemas O/A ou A/O é dependente de seu equilíbrio hidrófilo/lipófilo, também denominado de balanço hidrofílico/lipofílico, HLB^[61]. O HLB é baseado em uma escala arbitrária e determina a eficiência do agente emulsificante e o tipo de dispersão produzida^[60]. Os valores empíricos de HLB variam de acordo com a composição da cauda (grupos lipofílicos) e da cabeça (grupos hidrofílicos) que constituem cada molécula do tensoativo, e podem ser calculados para um único agente tensoativo ou para uma mistura deles.

Quanto ao tipo de tensoativo que pode ser utilizado na formação das microemulsões, não há relatos na literatura sobre restrições ao uso de um determinado tipo de tensoativo (catiônico, aniônico, zwieteriônico ou anfóterico e não-iônico). Como exemplos de tensoativos usados na química analítica, podem ser citados:



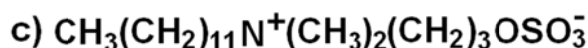
Brometo de cetiltrimetil amônio (CTAB)

(catiônico)



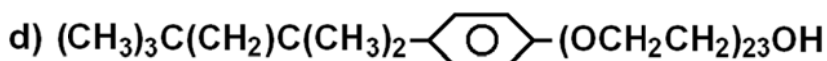
Dodecil sulfato sódico (SDS)

(aniônico)



3-(dodecildimetil amônio) propano 1-sulfato (SB-12)

(zwieteriônico)



Polioxietileno (9-10) p-tercetil fenol (TRITON X-100)

(não-iônico)

A fase interna de uma microemulsão é formada espontaneamente por homogeneização suave dos componentes da mistura. Sua estabilidade termodinâmica permite que a ME formada possa ser utilizada por um tempo muito mais prolongado^[62] quando comparada com as dispersões instáveis, como as suspensões e as emulsões.

Quando dois líquidos imiscíveis são misturados, com agitação constante, eles tendem, inicialmente, a formar gotículas dispersas de um deles no interior do outro. Ao cessar a agitação, estas gotículas tendem a coalescer e os dois líquidos separam-se novamente. O tempo decorrido desde o momento em que os líquidos estão completamente homogeneizados, até a sua separação total pode ser definido como o tempo de vida de uma emulsão. Desta forma, quanto maior o tempo de vida, maior é a estabilidade do sistema. O processo de emulsificação provoca um grande aumento de área interfacial, resultante da formação de uma fase dispersa (ou fase interna) no seio de uma fase dispersante, e

que leva a um aumento brusco da energia livre de superfície^[63]. Em condições de temperatura constante, este fenômeno pode ser descrito pela Equação 1:

$$\Delta G = G_2 - G_1 = \gamma_i \Delta S \quad (1)$$

onde, ΔG é a energia livre de superfície, γ_i é a tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa e ΔS é a área interfacial.

Pela equação, uma das alternativas para a estabilização de uma emulsão seria fornecer energia mecânica, continuamente, de modo a atingir e manter um valor mais positivo de área interfacial. Entretanto, o fornecimento de energia mecânica ao sistema não é suficiente para manter estável a dispersão, pois a barreira da tensão superficial só é vencida enquanto durar a agitação. Uma alternativa mais viável é a diminuição da tensão interfacial da dispersão, como forma de reduzir a energia livre derivada da expansão da área interfacial. Quanto menor for a energia livre (ΔG) originada da expansão da área interfacial (ΔS), maior será a estabilidade da emulsão, e o sistema tende a atingir estabilidade termodinâmica, caso o aumento da energia livre seja totalmente compensado pela redução da tensão interfacial. Desta forma, os agentes tensoativos, os quais apresentam a propriedade de diminuir a tensão interfacial entre as fases, são fundamentais na estabilização de emulsões e microemulsões. Entretanto, grande parte desses compostos, com certas exceções, não conseguem diminuir a tensão interfacial a ponto de compensar totalmente a energia livre de superfície provocada pelo aumento da área interfacial. Dessa forma, as emulsões são consideradas sistemas termodinamicamente instáveis e, para que possam ser usadas na química analítica, procura-se utilizar meios que possibilitem o aumento de seu tempo de vida.

As emulsões são estabilizadas apenas pelo uso de um tensoativo, já as microemulsões geralmente necessitam da adição de um agente co-tensoativo, cuja função é diminuir a tensão interfacial para valores abaixo

dos limites proporcionados pelo tensoativo comum. Entretanto, quando o tensoativo usado é capaz de promover uma efetiva e completa estabilização, a presença de co-tensoativos não se faz necessária.

Mantendo-se constantes a pressão, a temperatura e a força iônica e com uma composição adequada, o sistema forma-se espontaneamente, quando a energia livre da interface está próxima de zero. Além disso, suas gotículas apresentam altos valores de ângulo de curvatura e de coeficiente de difusão devido às dimensões reduzidas da fase interna. Uma teoria bem aceita para explicar a formação das microemulsões parte do conceito de tensão negativa transiente na interface [63]. Mantendo a temperatura, volume e quantidade de matéria constantes, a energia livre de superfície definida pela Equação 1, se γ_i for negativo, ΔG será menor que zero e o processo de emulsificação tende a ser espontâneo.

Esse conceito pode ser analisado a partir de um filme misto monomolecular de tensoativo/co-tensoativo, adsorvido na interface óleo-água. Na Figura 2 estão ilustradas como as moléculas presentes na interface orientam-se de forma que as cabeças polares estejam voltadas para a fase aquosa e as cadeias carbônicas para a fase oleosa.

Quando ocorre um aumento no número de moléculas por unidade de área, elas começam a se comprimir e se repelir, dando origem a uma pressão lateral bidimensional (π). A tensão de interface entre óleo e água (γ_i) pode ser expressa pela Equação 2:

$$\gamma_i = \gamma_{O/A} - \pi \quad (2)$$

Quando a repulsão entre as espécies do filme (π) excede $\gamma_{O/A}$, a variação de energia ($\gamma_i \Delta S$) torna viável a expansão espontânea da interface. A existência temporária de $\pi > \gamma_{O/A}$ auxilia na redução do tamanho das gotas, a partir de um volume fixo de óleo, até que não haja mais necessidade de energia para aumentar ΔS .

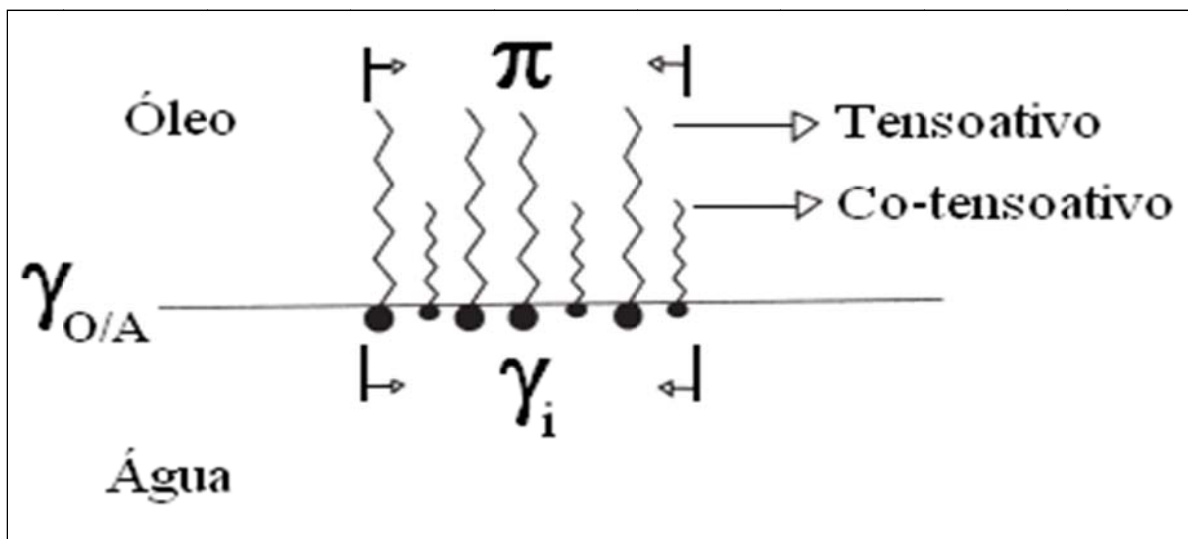


Figura 2. Orientação das moléculas de tensoativo e co-tensoativo na interface óleo-água. $\gamma_{O/A}$ = tensão interfacial inicial entre o óleo e a água; π = pressão lateral bidimensional e γ_i = tensão de interface entre óleo e água. Adaptado de Oliveira *et al*^[59].

À medida que a tensão negativa se aproxima de zero, o equilíbrio tende a ser atingido em virtude da descompressão das moléculas, com a consequente diminuição de γ_i . Esta tensão negativa é atribuída também à redução da tensão original entre o óleo e a água ($\gamma_{O/A}$). Isto se dá porque o co-tensoativo, sendo solúvel tanto na fase oleosa como na interface, sofre uma partição em ambas as fases, fazendo com que a fração dissolvida no óleo diminua a tensão original de $\gamma_{O/A}$ para $(\gamma_{O/A})_a$ (Figura 3).

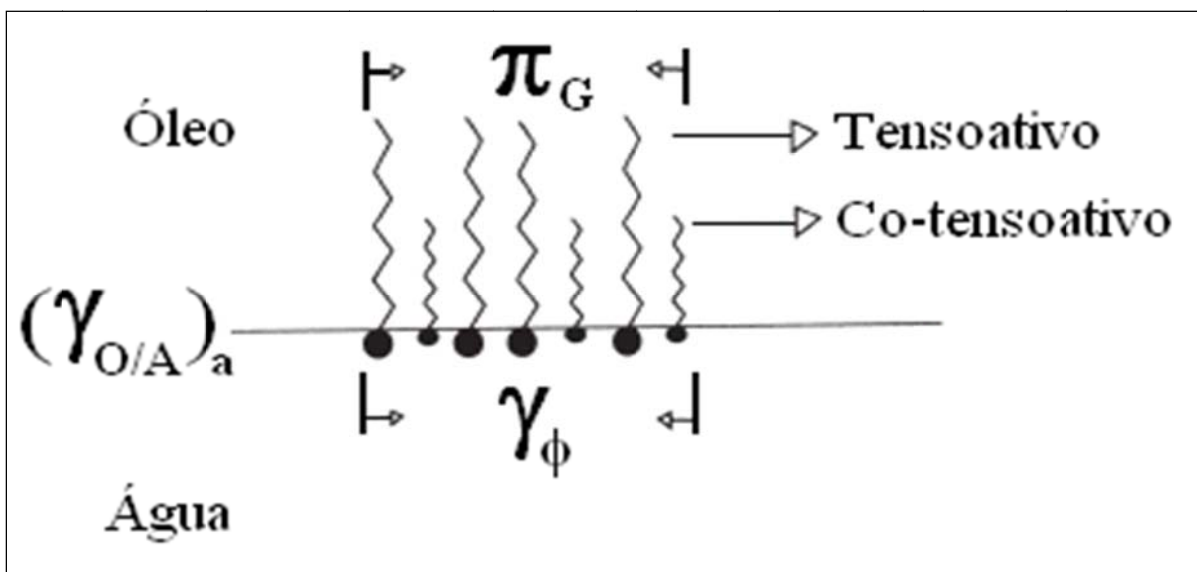


Figura 3. Representação do gradiente da tensão interfacial entre as fases aquosa e oleosa nas microemulsões. $(\gamma_{O/A})_a$ = tensão interfacial original entre óleo e água, π_G = pressão no filme antes da curvatura e γ_ϕ = tensão interfacial reduzida entre óleo e água. Adaptado de Oliveira et al^[59].

A pressão do filme (π_G) fica, então, em oposição a uma tensão muito menor (γ_ϕ), descrita pela Equação 3:

$$\gamma_\phi = (\gamma_{O/A})_a - \pi_G \quad (3)$$

onde, $(\gamma_{O/A})_a$ e π_G , representam a tensão interfacial original entre óleo e água e a pressão no filme antes da curvatura, respectivamente. Assim, a curvatura da gotícula ocorrerá devido às diferenças entre as tensões em cada lado do filme formado na interface água-óleo (Figura 4), reduzindo o gradiente de tensão até que os dois lados atinjam o equilíbrio entre suas tensões. Durante a curvatura, o lado com maior tensão será côncavo e, vai englobar o outro líquido deste lado tornando-o a fase interna do sistema. Durante este processo, a tensão $(\gamma_{O/A})_a$, que contraria as pressões nos dois lados do filme interfacial permanece constante. A pressão total no filme é igual à soma das pressões de cada lado. Assim, π_G representa a pressão transiente inicial, resultante da pressão gradiente devido a π_0 e π_A através do filme e π é a soma de π_0 e π_A (Figura 4).

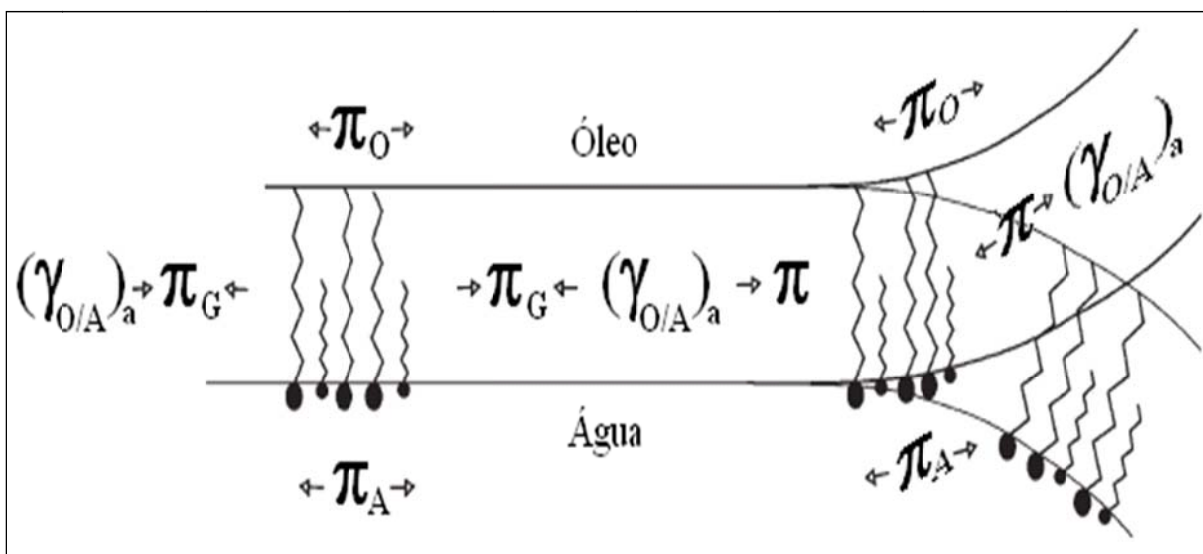


Figura 4. Representação da curvatura que ocorre na formação de uma microemulsão. $(\gamma_{O/A})_a$ = tensão interfacial original entre óleo e água, π_G = pressão no filme antes da curvatura; π_O e π_A = pressões laterais da fase óleo e da fase água, respectivamente. Adaptado de Oliveira *et al* ^[59].

A quantidade mais importante que controla todos os processos de estruturação em microemulsões é a energia livre de curvatura (**F**). Esta energia de curvatura pode ser descrita pela equação de Hellweg ^[64].

$$F = \frac{1}{2} \kappa (C_1 + C_2 - 2C_0)^2 + \bar{\kappa} C_1 C_2 \quad (4)$$

Aqui, κ e $\bar{\kappa}$ são as constantes elásticas de alargamento médio e gaussiano, respectivamente; C_1 e C_2 são as curvaturas da estrutura formada. A energia livre de curvatura depende do tipo de tensoativo e define o tipo de microestrutura ^[65] (esférica ou não-esférica).

1.4.1 – Diagramas de fases das microemulsões

As mudanças produzidas pela modificação sistemática da composição de uma mistura de solventes miscíveis são indicativos de variações nas propriedades termodinâmicas dos compostos que a compõe. Além disso, as observações dessas propriedades e sua relação com a

composição da mistura podem fornecer informações específicas sobre a estrutura química desta.

Em microemulsões, o objetivo principal é obter uma combinação crítica entre os componentes, de modo a maximizar a solubilização da fase interna ou dispersa. Isto é feito através do levantamento do diagrama de fases, no qual são determinadas as condições experimentais necessárias para se obter microemulsões e as regiões limite de transição entre emulsões, fases separadas e microemulsões O/A e A/O.

A descrição dos sistemas de quatro componentes pode ser implementada de duas maneiras^[59]:

- Através de um diagrama de fases pseudoternário, onde as fases aquosa, oleosa e a mistura de tensoativo/co-tensoativo são representadas pelos vértices do triângulo,
- Através de um diagrama de fases quaternário, onde tensoativo, co-tensoativo e água estão representados nos vértices do triângulo e o óleo está representado em sua projeção bidimensional.

A relação tensoativo/co-tensoativo suficiente para se obter uma microemulsão pode ser determinada misturando a água e o óleo com um tensoativo capaz de produzir uma emulsão leitosa, e titulando-a com um co-tensoativo apropriado até formar um sistema opticamente transparente. O diagrama de fases é definido para cada relação tensoativo/co-tensoativo. Para tanto, são preparadas várias misturas binárias dos componentes, correspondentes a cada lado do triângulo, as quais são tituladas com o componente restante. Como já foi discutido anteriormente, modificações na composição da mistura levam a variações de suas propriedades macroscópicas (ponto de transparência, por exemplo) e termodinâmicas. Assim, um diagrama de fase para sistemas com quatro componentes apresentará regiões distintas e bem definidas, com propriedades termodinâmicas e químicas bem diferentes.

Na Figura 5 é apresentado um diagrama de fase onde os vértices do triângulo representam a mistura tensoativo/co-tensoativo ou mistura emulsificante (T) e as fases aquosa (A) e oleosa (O).

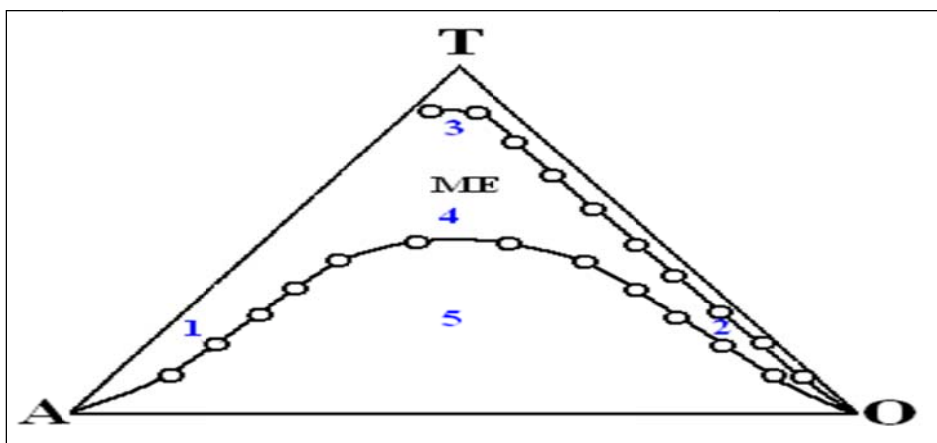


Figura 5. Diagrama de fases de um sistema com quatro componentes.

A região denominada de microemulsão (região ME) representa o domínio da existência do sistema opticamente transparente. As regiões 1-5 do diagrama descrevem as condições experimentais da existência dos diferentes tipos de sistemas.

Região 1: nesta região há um predomínio da fase aquosa com baixa concentração relativa de tensoativo. Representa uma microemulsão do tipo O/A, pois com o aumento da quantidade de água em sua composição, o sistema tende a formar micelas mistas da mistura emulsificante, contendo a fase oleosa dispersa em seu interior hidrofóbico.

Região 2: é uma região rica em óleo e pobre em água e mistura emulsificante. Representa uma microemulsão do tipo A/O, pois em uma diluição infinita com água tende a formar micelas reversas, compostas por uma fase externa oleosa, com água em sua fase interna.

Região 3: região rica em mistura emulsificante e pobre em fase aquosa e oleosa. Apresenta uma estrutura de fase contínua onde a mistura resultante encontra-se em fase lamelar, na qual o tensoativo e o co-tensoativo organizam-se na interface contínua óleo/água, separando ambas as fases.

Região 4: intermediária entre as regiões 1 e 2, não apresenta grande predomínio de nenhum de seus componentes e possui estruturas bem definidas. As misturas desta região apresentam a capacidade de inversão entre sistemas O/A e A/O, sem que ocorra descontinuidade ou desestabilização^[63]. A passagem gradual de um sistema para outro pode ser explicada pelo tipo de microestrutura do sistema, a qual é formada por fases bicontínuas.

As investigações acerca destas modificações microestruturais requerem técnicas muito sofisticadas como microscopia eletrônica, espalhamento a baixo ângulo de nêutrons, SANS, e de raios X, SAXS, associadas ou não a técnicas reológicas^[64].

Região 5: é uma região muito instável onde ocorre a separação entre as fases aquosa e oleosa.

Winsor^[66] propôs uma classificação destes sistemas em função da natureza e do número de fases líquidas presentes. De acordo com essa teoria, existem quatro tipos de região, cada uma com características bem definidas. A região Winsor I é caracterizada por apresentar duas fases em equilíbrio, uma fase oleosa e uma fase emulsionada contendo óleo, água e a maior parte de mistura emulsificante; a região Winsor II apresenta uma fase aquosa em equilíbrio com uma emulsão; a região Winsor III apresenta três fases, onde as fases aquosa e oleosa estão separadas por uma fase emulsionada e a região Winsor IV, monofásica, representada por uma emulsão homogênea.

1.4.2 – Aplicações das microemulsões

Devido às suas favoráveis características, as microemulsões são utilizadas em diversas áreas.

Uma das primeiras aplicações analíticas das microemulsões foi proposta no início da década de 90 por Romero et al^[67] para a determinação de anilina em óleos vegetais. Desde então, devido ao rápido desenvolvimento da química de soluções não-aquosas e à grande

potencialidade de aplicação das microemulsões no campo da química analítica, vários pesquisadores têm desenvolvido metodologias de análise baseadas nestes sistemas químicos.

A literatura registra também os trabalhos de Edlund et al^[68] que utilizaram ICP-OES e amostras de biodiesel diluídas com querosene; o trabalho de Santos et al^[69] que também usaram o ICP-OES, porém as amostras de biodiesel foram diluídas com etanol e o importante trabalho de Jesus et al^[70] que empregaram microemulsões de biodiesel e a espectrometria de absorção atômica em chama, FAAS.

Lord^[71] determinou traços de metais em óleo cru em forma de microemulsão usando ICP-MS. Esta foi a primeira proposta de trabalho com o uso de microemulsões na determinação de metais em derivados de petróleo. Posteriormente, Bin Du et al. quantificaram cromo^[5] e manganês^[72] por FAAS e níquel^[73] por espectrofotometria de absorção molecular no ultravioleta-visível, UV- VIS, todos em amostras de gasolina pré-tratadas sob a forma de microemulsões.

Reyes e Campos^[22] desenvolveram um procedimento analíticos por GF AAS para a determinação de Ni e Pb em amostras de diesel e gasolina estabilizadas como microemulsões usando modificadores químicos convencionais e permanentes. Cassela et al^[74] determinaram de forma direta por ET AAS arsênio e antimônio em nafta com introdução da amostras na forma de microemulsão e modificador permanente de irídio. Campos et al^[21] determinaram cobre, ferro, chumbo e níquel em gasolina por ET AAS utilizando soluções de três componentes. Brandão e colaboradores^[75] determinaram manganês em diesel, gasolina e nafta por GF AAS usando microemulsões médias para a estabilização das amostras.

Usando microemulsões com três componentes para estabilização de metais em amostras de gasolina, Silva e colaboradores determinaram cobre e chumbo em querosene^[11] usando a GF AAS como técnica de detecção. Nesse trabalho foram investigados o uso de 1-propanol como agente emulsificante na formação de microemulsões de três componentes e o uso de soluções de calibração dos metais sob diferentes formas

químicas. Esta proposta, assim como as discutidas anteriormente, apresenta o mesmo problema com a diluição da amostra (cerca de 28% em volume na mistura).

A utilização destes sistemas na química analítica ainda requer mais investigações no sentido de aperfeiçoar parâmetros de composição e/ou reação, com vistas à ampliação de sua gama de aplicações. Atualmente, há uma tendência de crescimento no uso das microemulsões na análise de matrizes complexas, como a gasolina e a nafta^[13, 21, 29, 76] e outros derivados de petróleo. Contudo, nenhum trabalho abordando a preparação em linha de microemulsões foi reportado na literatura, o que abre uma vertente interessante e promissora na área de automação em química analítica.

1.5 – Analisadores em fluxo-batelada

Os sistemas automáticos de análise química em fluxo-batelada (ou simplesmente analisadores automáticos em fluxo-batelada) foram propostos em 1999 por Honorato e seus colaboradores^[53] como uma nova estratégia para automação dos processos de análise química e batizaram-na de analisador em fluxo-batelada, FBA. Nesses sistemas, amostras e reagentes são aspirados para uma câmara de mistura onde se processa a reação respeitando a velocidade da mesma e no final a mistura é bombeada para o detector ou feita a detecção na própria câmara de mistura. Dessa forma, esses sistemas garantem o controle dos equilíbrios químico e físico da reação com o mínimo de intervenção humana, mantendo elevada frequência analítica.

Tais sistemas incorporam as principais características dos analisadores em fluxo, porém o processamento da amostra é realizado em uma câmara antes de ser submetido à detecção, como nos analisadores em batelada. Essa combinação de características confere ao sistema: altas precisão e velocidade analítica, baixo custo por análise, baixo consumo, pouca ou nenhuma manipulação e contaminação das amostras e

reagentes e geração de pouco resíduo para o meio ambiente. A seguir serão apresentadas algumas características inerentes ao FBA.

1. Por usarem válvulas solenoides para direcionar os fluidos e uma câmara para mistura e/ou reação, permitem que possam ser implementados diversos procedimentos como: preparação de soluções de calibração, adição de analito, exploração de gradientes de concentração etc., o que torna esses sistemas simples e com baixo custo de manutenção;
2. São controlados por microcomputador, via *softwares* e *drivers* de corrente elétrica, o que garante a precisão dos tempos de acionamento das válvulas solenoides e consequentemente dos volumes dos fluidos adicionados na câmara;
3. No interior, os fluxos de amostras, reagentes, soluções de calibração, tampões, diluentes, indicadores, etc., podem ser adicionados de forma multicomutada simultânea e/ou sequencial de acordo com o procedimento analítico em estudo;
4. A amostra é processada em batelada, assim, as medidas podem ser realizadas com grande sensibilidade, pois os equilíbrios físicos e químicos inerentes ao processo analítico podem ser atingidos com ou sem a ocorrência de dispersão e/ou diluição da amostra;
5. A medida do sinal analítico pode ser feita em fluxo ou em fluxo interrompido (*stopped flow*), podendo também ser realizada diretamente na câmara aberta;
6. Apresenta grande facilidade para automatização de métodos clássicos bem estabelecidos quando comparado com outros analisadores em fluxo;
7. Oferecem muita flexibilidade à aplicação de várias metodologias, as quais podem ser modificadas de forma conveniente para um determinado tipo de amostra. Por

exemplo, pode-se trabalhar em uma faixa muito ampla de concentração, mudando apenas os parâmetros operacionais em seus *softwares* de controle;

8. São analisadores muito versáteis (caráter multitarefa) porque, sem alterar as configurações físicas do sistema, permitem, modificando apenas o software de controle, a implementação de diferentes processos analíticos;
9. Permitem a implementação de técnicas baseadas em exploração de gradientes de concentração linear ou não linear das amostras e/ou dos reagentes;
10. Assim como nos analisadores monossegmentados, as amostras podem residir no analisador por longos períodos de tempo sem comprometimento significativo da velocidade analítica, tornando-os adequados para implementação de procedimentos analíticos envolvendo reações de cinética lenta;
11. A associação das vantagens intrínsecas dos sistemas discretos ou em batelada e os dos analisadores em fluxo conferem aos analisadores em fluxo-batelada um caráter de universalidade de aplicações, pois qualquer procedimento pode, em princípio, ser implementado.
12. A utilização de um pistão acoplado à câmara de mistura, dispensando assim o uso de bombas peristálticas, reduz a adição de erros gerados pela bomba, reduz os custos de montagem e manutenção do sistema e também torna o sistema portátil.

Na Figura 6 estão apresentados os componentes relativos a um FBA geral.

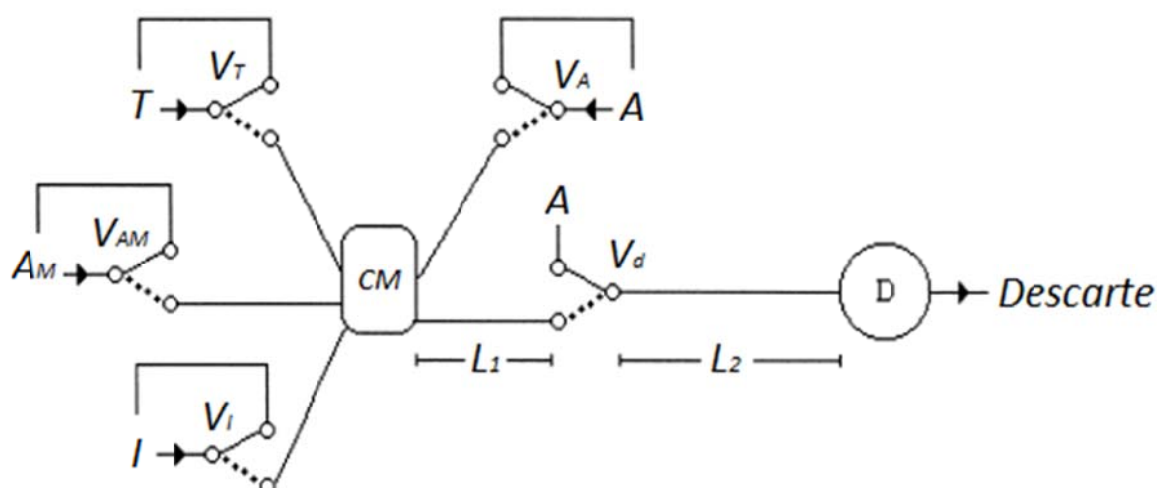


Figura 6. Diagrama de um sistema fluxo-batelada geral. A, T, A_M , I e V representam água, titulante, amostra, solução indicadora e válvulas, respectivamente. CM: câmara de mistura. D: detector. V_d : válvula do detector. L_1 : comprimento da saída da câmara à válvula. L_2 : comprimento da válvula ao detector.

Os FBAs têm sido aplicados com sucesso na implementação de vários procedimentos analíticos, como: titulações^[53, 77, 78], pré-tratamento da amostra para ajustá-la ao pH^[79, 80] ou à salinidade^[81] adequada do meio de análise, adições de analito^[82, 83], preparação de soluções multicomponentes para calibração multivariada^[84, 85], análises *screening*^[86] e em análises que exploram cinéticas de reações.^[87]

Entretanto, mesmo com as interessantes aplicações e as satisfatórias figuras de mérito, os FBAs propostos até recentemente utilizam bomba peristáltica para a propulsão dos fluidos, o que acarreta uma certa imprecisão nas medidas de volume dos fluidos para a câmara de mistura devido às variações nas propriedades físicas dos tubos de bombeamento e à pulsação dos fluidos causada pelos roletes da bomba peristáltica. O uso de uma bomba peristáltica, além de prejudicar a reprodutibilidade das análises, produz um alto volume morto dos fluidos (amostras, reagentes etc), dependendo do comprimento das conexões. Além disso, o custo de aquisição e manutenção de uma bomba peristáltica pode fazer com que os FBAs sejam ainda um sistema analítico oneroso.

Para superar todos esses inconvenientes dos FBAs, foi proposto, muito recentemente, pelo nosso grupo de pesquisa, um novo analisador em fluxo-batelada com propulsão a pistão. Denominado de PPFBA^[54], que foi aplicado na preparação automática de soluções de calibração para determinação de manganês em águas minerais por GF AAS. Para fins de comparação, foram preparados dois conjuntos de soluções de padrões analíticos, sendo um de forma manual e automática (cinco para cada método de preparação), para a construção das curvas analíticas. Não foram observadas diferenças estatísticas significativas entre os resultados obtidos com a aplicação de um teste estatístico (*t*-student) para um nível de confiança de 95%.

Frente a todo o levantamento acerca do atual estado da arte referente à análise de combustíveis e automação em química analítica, é proposto neste trabalho o desenvolvimento de uma metodologia automática com um analisador fluxo-batelada com propulsão a pistão PPFBA para a preparação de microemulsões de gasolina e nafta e posterior determinação de Cu e Cr em gasolina e Pb em nafta por GF AAS.

EXPERIMENTAL

Capítulo 2

2.0 – EXPERIMENTAL

2.1 – Instrumentação

Um espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite disponível no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas – Unicamp (Perkin-Elmer, modelo AAnalyst 600) equipado com um sistema Zeeman longitudinal para a correção de radiação de fundo, auto amostrador (modelo AS-800), tubo de grafite padrão integrado com plataforma de L'vov e aquecimento transversal (THGA) foi usado, como mostrado na Figura 7. As fontes de radiação para Cu, Cr e Pb foram lâmpadas de catodo oco com abertura de fenda de 0,7nm em suas respectivas raias de ressonância. Argônio (99,999%) foi empregado como gás inerte em um fluxo de 250mL min^{-1} . Todas as medidas foram realizadas com unidades de absorbância integradas. O programa de aquecimento do forno de grafite é exibido na Tabela 1, sendo que esta tabela baseia-se no levantamento das curvas de pirólise e atomização levantadas em estudo preliminar de otimização dos programas de aquecimentos para os três metais.



Figura 7. Espectrômetro de absorção atômica em forno de grafite modelo AAnalyst 600 da Perkin-Elmer.

Tabela 1. Programa de aquecimento do forno de grafite do espectrômetro da Perkin-Elmer AAnalyst 600, para a determinação de Pb (com modificador) em amostras de nafta, Cu e Cr em amostras de gasolina. Para todos os metais a vazão do gás foi de 250 mL/min.

Analito	Etapa	Temp. (°C)	Rampa (°C/s)	Inter. (s)
Pb	1	100	30	10
	2	200	20	10
	3	850	30	20
	4	1600	0	5
	5	2450	1	3
Cu	1	110	1	30
	2	130	15	30
	3	1000	10	20
	4	2100	0	5
	5	2550	1	3
Cr	1	110	1	30
	2	130	15	30
	3	1400	10	20
	4	2350	0	5
	5	2450	1	5

2.2 – Reagentes e amostras

Todos os reagentes foram de grau analítico. Água deionizada foi obtida com um sistema Milli-Q (Millipore). Os estoques de 1000 mgL⁻¹ de Cu, Cr e Pb foram preparados com solução padrão Titrisol (Merck). As soluções de calibração dos três metais foram preparadas por diluição das soluções estoque com 2% (v/v) de ácido nítrico (Merck) na faixa de 1 a 9 µgL⁻¹ para Cu e Pb e de 1 a 7 µgL⁻¹ para Cr. Triton X-100 (Merck) e propano-1-ol (Merck) foram utilizados como surfactantes, terc-butanol (Merck) foi utilizado como co-surfactante para a preparação das microemulsões. O modificador químico foi preparado para a determinação de chumbo de acordo com as recomendações do fabricante: foi diluído 1mL de uma solução estoque de NH₄H₂PO₄ e 0,1mL de uma solução estoque de Mg a um volume total de 10mL com água deionizada.

Foram obtidas cinco amostras de gasolina na central analítica da Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP e três amostras de nafta da Refinaria de Paulínea – REPLAN/Petrobras. Para a comparação dos resultados, utilizamos a preparação manual e automática das

microemulsões. A avaliação do ajuste da curva do método foi feita pela análise da variância, ANOVA.

2.3 – Analisador fluxo-batelada com propulsão a pistão

O analisador proposto é mostrado na Figura 8. Neste diagrama esquemático podem ser visualizados todos os componentes deste sistema, bem como as linhas de condução de fluidos e de controle de dispositivos.

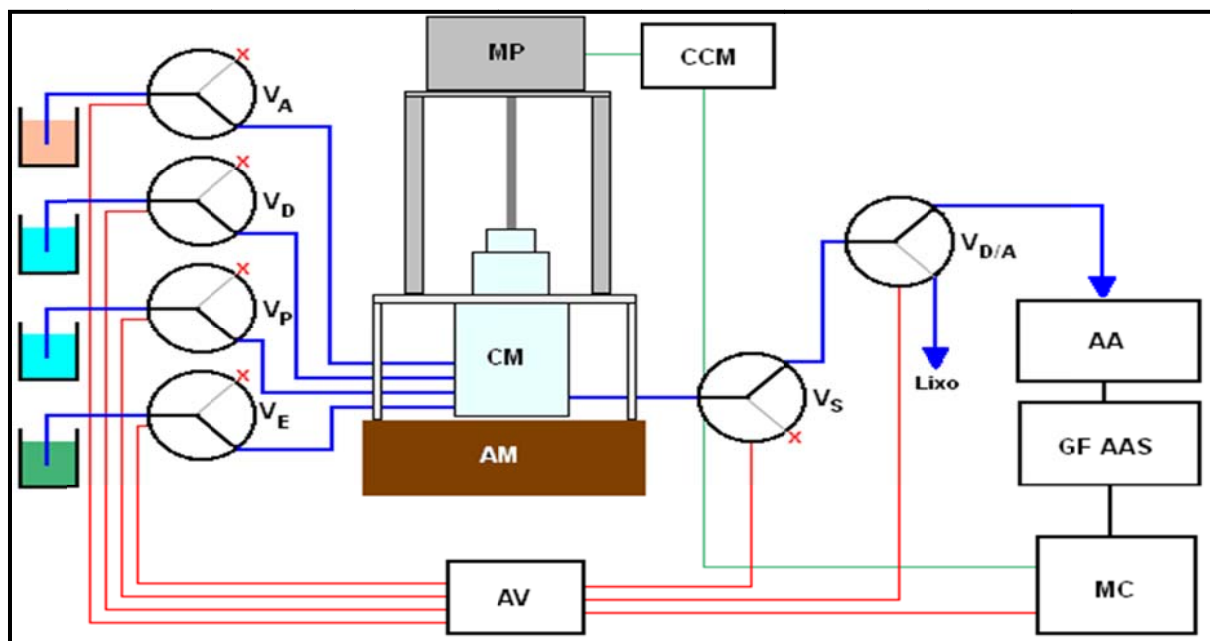


Figura 8. Analisador fluxo-batelada com propulsão a pistão. AV = Acionador de válvulas, AA = Amostrador automático, CM = Câmara de mistura, AM = Agitador magnético, GF AAS = Espectrômetro de absorção atômica com forno de grafite, MC = Microcomputador, MP = Motor de passo, CCM = Circuito de controle do motor de passo; V = Válvulas solenóides, D = Diluente (água ou branco), A = Amostra; P = Solução padrão; E = Mistura Emulsificante; S = Saída da câmara e D/A = Comutação descarte-amostrador. Os trechos em vermelho e verde indicam as linhas de controle dos endereços 378 e 37H da LPT1, respectivamente. Os trechos em azul indicam os tubos de condução dos fluidos. As marcas (x) nas saídas das válvulas (V_A , V_D , V_P , V_E e V_S) indicam que estas vias estão vedadas. Adaptado de Almeida *et al*^[54].

A Figura 9 exibe uma visão transversal do conjunto câmara de mistura-pistão.

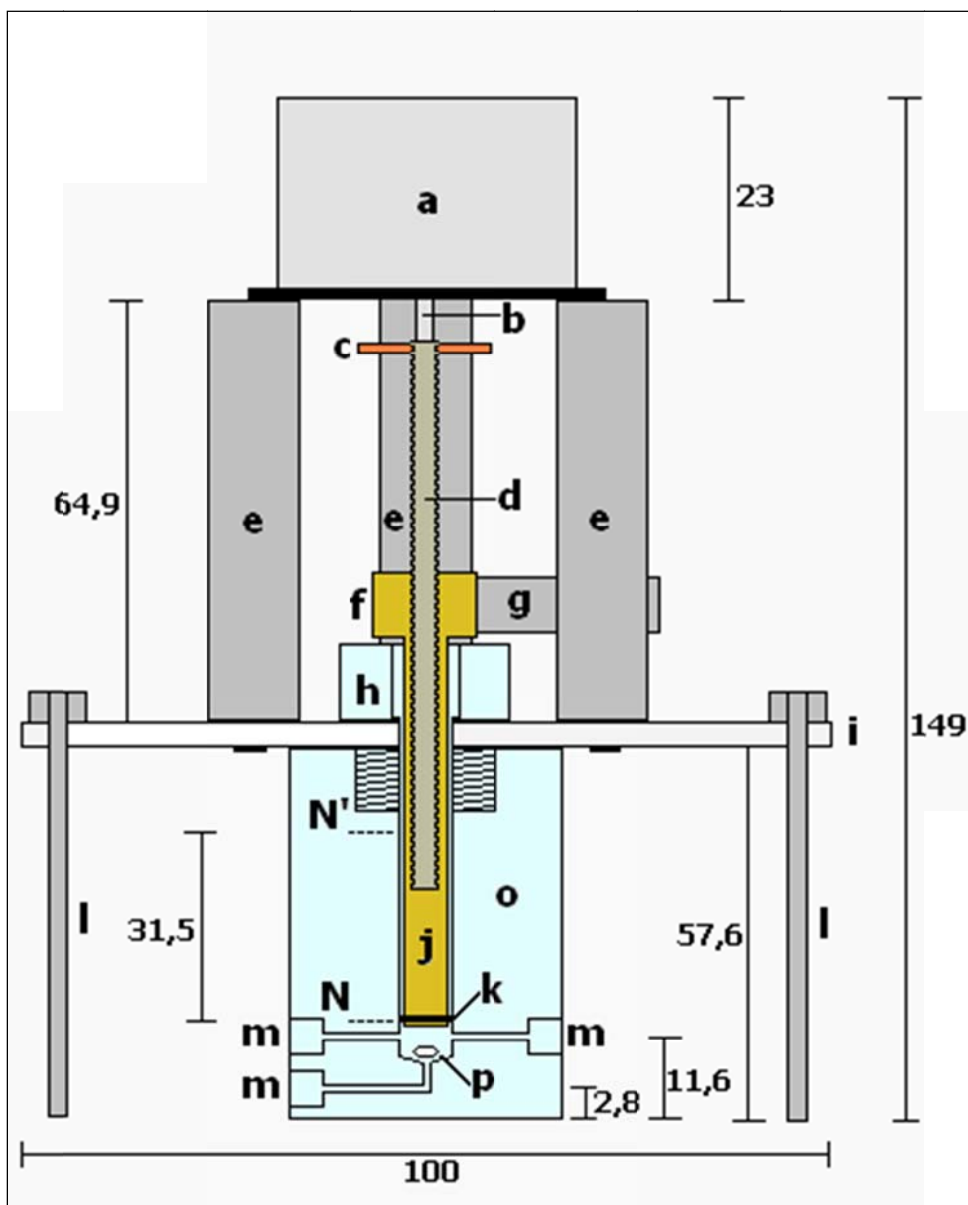


Figura 9. Vista em corte transversal do analisador fluxo-batelada com propulsão a pistão: a = motor de passo; b = eixo do motor de passo; c = pino de conexão; d = parafuso de transmissão; e = colunas de suporte do motor; f = cabeça do pistão; g = barras-guia do pistão; h = conexão entre a câmara de mistura e o conjunto de propulsão; i = suporte do conjunto de propulsão; j = corpo do pistão; k = o-ring de borracha; l = colunas de suporte do sistema; m = conexões das válvulas solenóides; o = câmara de mistura e p = barra magnética. As extremidades do curso do pistão são indicadas por N(nível inferior) e N'(nível superior). As dimensões estão expressas em milímetros. Adaptado de Almeida *et al* ^[54].

2.4 – Válvulas solenoides

Neste analisador foram utilizadas cinco válvulas solenoides de três vias da Cole Parmer, modelo EW-01540-13 (Figura 10), com a finalidade de selecionar os volumes dos fluidos a serem introduzidos na câmara de mistura. Estas válvulas foram controladas pela porta paralela do microcomputador, através de um atuador eletrônico construído no laboratório.



Figura 10. Imagem das válvulas solenoides de três vias utilizadas no analisador.

2.5 – Acionador de válvulas

Um acionador de válvulas, cujo circuito eletrônico é mostrado na Figura 11, foi desenvolvido para controlar a abertura das válvulas solenoides. Este dispositivo é bastante simples e é baseado em um circuito integrado ULN2003, que é um arranjo de transistores do tipo *Darlington* capaz de controlar até sete canais simultaneamente, com capacidade total de corrente de 500 mA. Cada válvula solenoide é acionada de modo independente, ao se enviar um nível lógico 1 por um dos bits das linhas de comunicação da porta paralela do microcomputador. Os circuitos de acionamento das válvulas são programados para, quando receberem uma tensão maior que 3,8V (nível lógico 1) em suas entradas, permitir que uma corrente elétrica circule pelas bobinas de cada uma das válvulas solenoides.

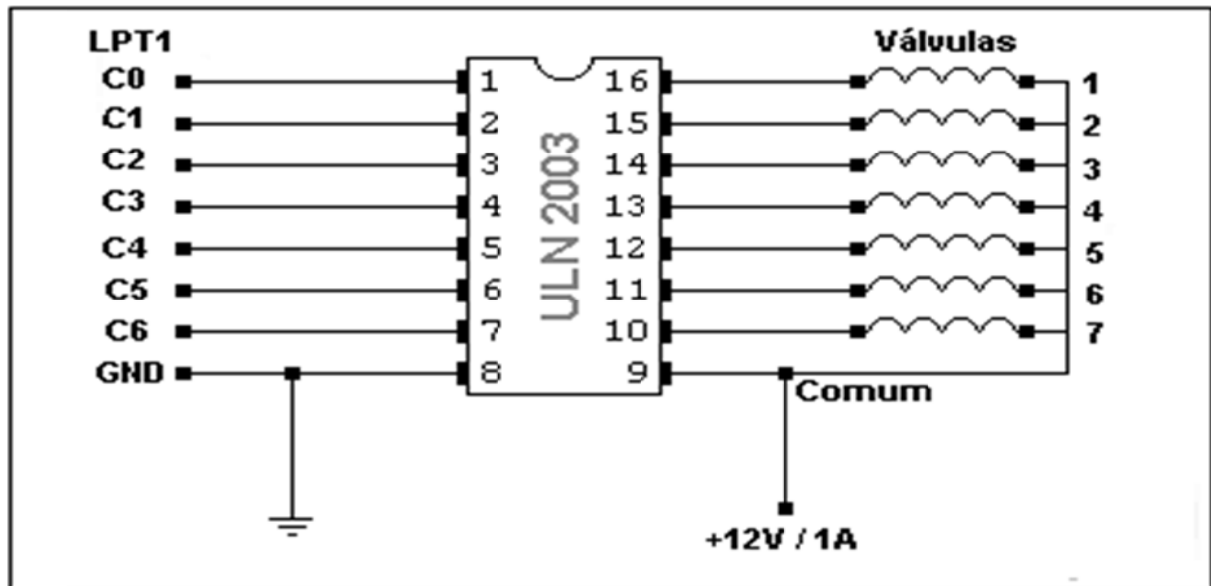


Figura 11. Diagrama esquemático do atuador eletrônico. C0-C6 representam os pinos de saída da porta paralela LPT1 e GND é o aterramento do circuito.

2.6 – Microcomputador

Um microcomputador Pentium 4 2.6 GHz foi utilizado para controlar o PPFBA, o espectrômetro e também para adquirir e tratar os dados analíticos. O software de controle do sistema foi desenvolvido em Labview® 5.1, uma interface amigável e de fácil operação. Um acionador de válvulas foi usado para aumentar a intensidade do sinal enviado pela porta paralela do microcomputador para controlar a válvula solenoide e o motor de passos. Os endereços hexadecimais 378 e 37A foram utilizados para controlar os tempos de acionamento das válvulas solenoides e para enviar os pulsos de ativação do motor de passos, respectivamente.

2.7 – Funcionamento do analisador fluxo-batelada

O funcionamento deste sistema é baseado na diferença de pressão exercida dentro da câmara de mistura pelo movimento do pistão. Os volumes de diluente (água), amostra e emulsificante que entram na câmara são controlados pelo tempo de acionamento das válvulas, as quais atuam apenas como interruptoras de fluxo.

A sequência de operações básicas do sistema é mostrada na Figura 12 e consiste em quatro etapas:

- *Configuração inicial: todas as válvulas e o pistão estão desativados (**Figura 12.a**);*
- *Etapa de enchimento da câmara: liga-se o pistão, cujo êmbolo parte da posição N para a posição N'. As válvulas V_A , V_D , V_P e V_E são acionadas permitindo a entrada dos fluidos na câmara de forma sequencial (**Figura 12.b**);*
- *Preparação para descarte: nesta etapa as válvulas V_A , V_D , V_P e V_E são desativadas e durante o deslocamento do pistão para a posição N', a válvula V_S é acionada permitindo a entrada de ar dentro da CM (**Figura 12.c**);*
- *Descarte: a válvula V_S permanece acionada e com o pistão agora em sentido contrário (N' para N) permite o direcionamento da mistura em direção ao auto-amostrador do instrumento (acionando a válvula $V_{D/A}$) ou ao descarte (mantendo desabilitada a válvula $V_{D/A}$), conforme ilustração na **Figura 12.d**.*

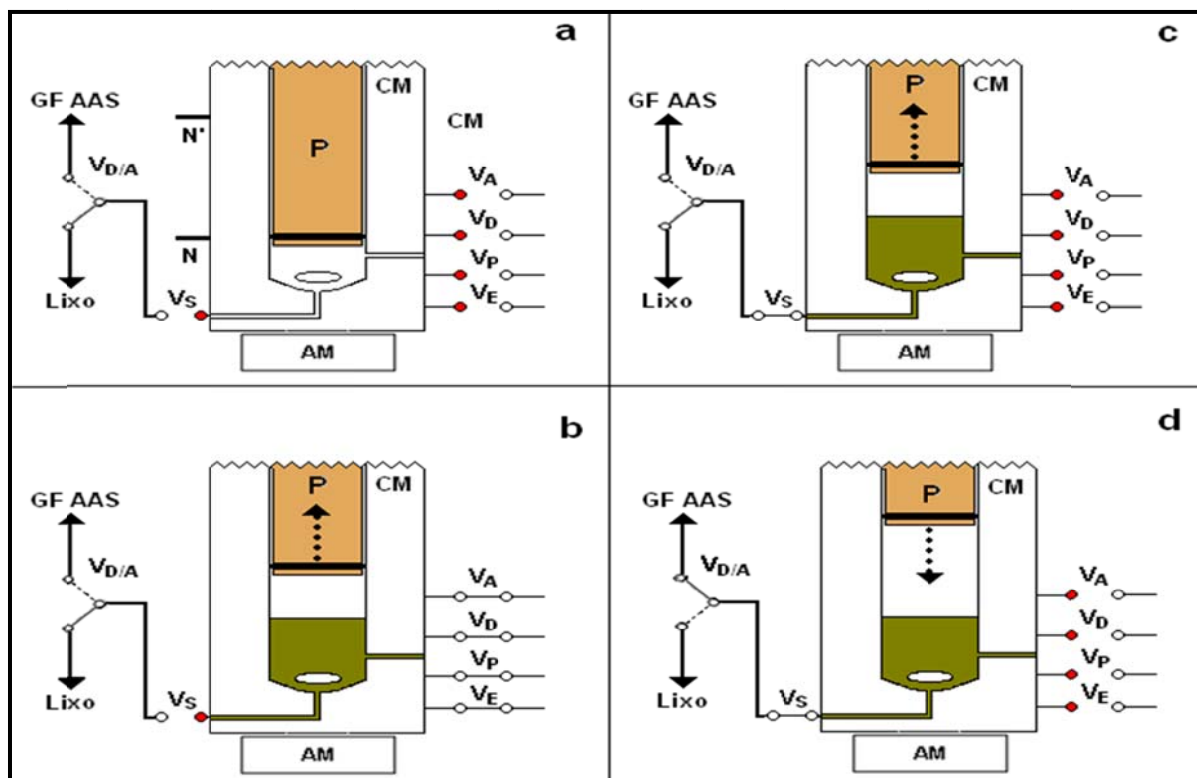


Figura 12. Diagrama esquemático das etapas operacionais do sistema desenvolvido. **a) Etapa inicial; b) Enchimento da câmara; c) Preparação para descarte; e d) Descarte.** Os terminais das válvulas marcados em vermelho indicam que a saída vedada da válvula foi selecionada. Apenas a válvula $V_{D/A}$ é usada como válvula de três vias, as demais usam apenas uma de suas vias no direcionamento dos fluidos.

Para simplificar a discussão sobre os procedimentos executados pelo analisador em relação ao movimento do pistão, serão utilizados os termos configuração de enchimento e de descarte. No enchimento, o pistão desloca-se da posição inferior de seu curso até o limite superior deste. No descarte ocorre o movimento no sentido contrário.

2.8 – Etapas analíticas

Para a preparação das microemulsões para análise de gasolina e nafta, as seguintes etapas são seguidas:

- enchimento de canais,
- preparação das microemulsões,
- limpeza da câmara,
- troca de amostras.

Como o tempo de abertura das válvulas é proporcional ao volume inserido CM e varia de acordo com a vazão em cada canal, em todos os procedimentos descritos de agora em diante, o termo tempo será sempre usado, em vez de volume de amostra, solução padrão, branco e de mistura emulsificante.

2.8.1 – Enchimento dos canais

Antes do início de uma análise é necessário preencher os canais entre as válvulas V_A , V_D e V_E e a câmara de mistura com os fluidos respectivos. Para tanto, o seguinte procedimento é realizado:

- as válvulas V_A , V_D e V_E são acionadas uma a uma sequencialmente enquanto o pistão é acionado para enchimento. O sistema aspirará cada fluido durante um intervalo de tempo de 8 segundos. A etapa de drenagem-limpeza da câmara é feita logo em seguida, com a execução das etapas de preparação para descarte e descarte.

Esta etapa deve ser realizada sempre que uma nova amostra for analisada.

2.8.2 – Preparação das misturas

A preparação das microemulsões é sempre iniciada com todas as válvulas desligadas e o pistão colocado na sua posição inicial, como mostrado na Figura 12.a. Em seguida, 48 pulsos são aplicados no motor de passos com todas as válvulas desligadas, para deslocar o pistão da sua posição inicial, e gerar uma variação de pressão levemente baixa dentro

da câmara de mistura, em relação à pressão atmosférica. Depois, a válvula V_A e o pistão são acionados simultaneamente durante um intervalo de tempo previamente definido t_A , promovendo a aspiração da amostra para a câmara de mistura. Isto ocorre devido à variação da pressão dentro da câmara causada pelo deslocamento do pistão. Na sequência, o mesmo procedimento é aplicado à válvula V_E , que é acionada durante um intervalo de tempo t_E e uma alíquota é aspirada para o interior da câmara. Por último o mesmo procedimento é novamente aplicado à válvula V_D durante um intervalo de tempo t_D e uma alíquota também é aspirada para o interior da câmara. Por fim, a válvula $V_{D/A}$ e o pistão são acionados simultaneamente durante alguns segundos para deslocar o pistão até o topo (posição máxima). Esse passo é realizado para que seja inserido ar dentro da câmara de mistura para transportar a mistura preparada para o copo do amostrador automático do espectrômetro e esvaziar completamente a câmara de mistura e o caminho analítico. Esse transporte é sempre realizado acionando a $V_{D/A}$ e o pistão durante certo tempo com o deslocamento reverso do pistão (do topo para baixo).

Todas as microemulsões foram preparadas usando o mesmo procedimento, sempre respeitando o percentual das microemulsões escolhido após o levantamento do diagrama de fases, reproduzindo esses percentuais nos tempos de acionamento das válvulas.

Para a preparação das microemulsões tanto de gasolina quanto as de nafta, nenhuma modificação física no analisador foi realizada, bastando apenas modificar os parâmetros de tempos de acionamento das válvulas de maneira conveniente no programa de gerenciamento do sistema.

2.8.3 – Limpeza da câmara e troca de amostras

Após a preparação de cada microemulsões, um passo de limpeza foi realizado, para que seja realizada a troca das amostras. Não foi necessária a utilização de uma solução de branco para a limpeza da câmara, apenas a nova amostra foi aspirada e descartada por até três vezes, para limpar os canais da câmara de mistura, já que não

observamos inter-contaminação entre amostras, devido às propriedades hidrofóbicas do teflon utilizado na câmara de mistura e válvulas e as linhas de transmissão foram de Viton®, que são inertes às amostras.

Um agitador magnético estava sempre ligado durante a inserção das alíquotas dos fluidos na câmara de mistura para assegurar a homogeneização das soluções

2.8.4 – Procedimento das medidas de vazão

A precisão da medida do volume que é adicionado à câmara foi estimada a partir da pesagem de alíquotas de cada um dos líquidos em seus canais correspondentes, utilizando uma balança analítica Scientech, modelo SA120. Estas alíquotas foram obtidas através da aspiração de cada um dos fluidos em estudo e da ativação de suas válvulas correspondentes em diferentes tempos de acionamento. O volume expelido pelo canal de saída que é conectado à câmara era cuidadosamente coletado em um recipiente previamente tarado, para, em seguida, ser pesado. A estimativa dos volumes foi feita com base em dados reológicos dos líquidos utilizados neste trabalho. Com estas informações foi possível construir as curvas de vazão de cada canal de aspiração e seu fluido correspondente.

2.8.5 – Levantamento dos diagramas de fases das microemulsões

De início estudamos um álcool que levasse à menor proporção em volume para a formação da microemulsão de gasolina e que levasse à menor viscosidade da solução. Em seguida, foram traçados diagramas de fases para investigar a diluição das amostras de gasolina e nafta na forma de microemulsões. Para tanto, e por questões operacionais do PPFBA, iniciamos o estudo da melhor combinação de surfactante e co-surfactane para produzir microemulsões de gasolina, e também do volume necessário para formar a microemulsão. Foram estudados diversos percentuais (v/v) para preparar a mistura emulsificante Triton X-100 + álcool, entre 25% e 75%(v/v). Para a nafta, seguimos como proposto por *Brandão et al*^[75]

para levantarmos o diagrama de fases de nafta. Após a realização desse estudo, o melhor percentual levando em conta a fase óleo foi utilizado para a preparação das microemulsões.

2.9 – Programa de controle do sistema

O programa usado no gerenciamento do analisador desenvolvido neste trabalho foi escrito em ambiente visual *LabVIEW*[®] versão 5.1, e apresenta as funções de:

- Controle do tempo de acionamento das válvulas solenoides: através do envio de bits de controle pela porta paralela LPT1 no endereço 378 (hexadecimal) do microcomputador o software controla o tempo de abertura das válvulas solenoides do analisador;
- Controle do motor de passo: através do envio de bits de controle também pela porta LPT1 no endereço 37A (hexadecimal) do microcomputador, o software controla a velocidade, determinada pela frequência de aplicação dos pulsos, e o percurso de deslocamento do pistão, determinado pelo número de pulsos enviados ao motor.
- Procedimentos analíticos: o programa executa todas as operações necessárias para a realização dos procedimentos (preparação de misturas, troca de amostras, enchimento de canais e limpeza da câmara) discutidos detalhadamente em seções anteriores.

A interface gráfica do programa, como pode ser vista na Figura 13, é simplificado e permite que o usuário execute e monitore todos os procedimentos inerentes ao sistema.

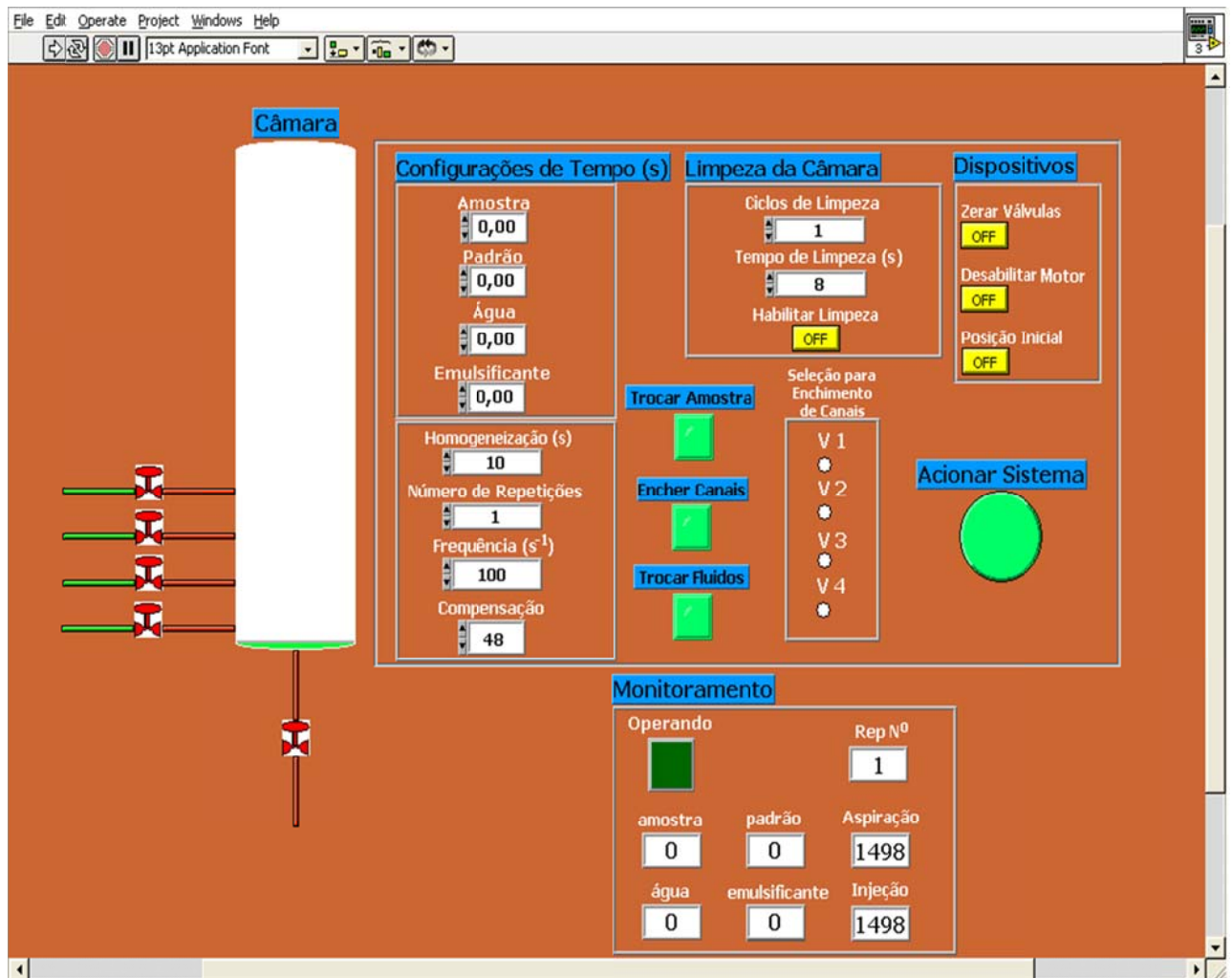


Figura 13. Interface gráfica do programa de gerenciamento do sistema fluxo-batelada com propulsão a pistão. O programa gerencia a produção das misturas, a limpeza da câmara, a troca de amostras e o enchimento de canais vazios (realizado no início das análises).

2.9.1 – Descrição do programa

O enchimento de canais é uma operação que deve ser realizada sempre no início do dia de análise e repetida quando houver o esvaziamento de um ou mais canais de entrada de fluidos. Para executar essa operação, o analista deve selecionar previamente o(s) canal(is) para enchimento, selecionando os botões correspondentes. Em seguida, acionando o botão “Encher Canais” o programa executará o enchimento dos canais selecionados. Ao acionar o botão “Troca de Amostras” o programa executa uma rotina para o procedimento de troca de amostras descrito na Seção 2.4.3. Esta rotina é similar àquela utilizada para

promover a troca de outros líquidos, que é realizada acionando-se o botão "Troca de Fluidos".

Os tempos de abertura das válvulas V_A , V_D e V_E são configurados no item "Configurações de Tempo (s)" em suas respectivas caixas de controle digital. O analista pode programar técnicas como a curva de calibração e a adição de analito na preparação das misturas. Para tanto, ele deve configurar os parâmetros de tempo de abertura das válvulas de acordo com o planejamento experimental conveniente para cada caso.

O operador deve configurar também o tempo de homogeneização, o número de repetições, a frequência de pulsos aplicados ao motor e o número de pulsos de compensação, nas caixas de controle digital, localizadas abaixo do item "Configurações de Tempo (s)". Para executar o procedimento de limpeza da câmara de mistura, o operador deve especificar o tempo de limpeza e o número de ciclos de limpeza em suas respectivas caixas de controle e depois acionar o botão "Habilitar Limpeza" no item "Limpeza da Câmara".

Em eventuais problemas na operação do analisador, o analista pode desativar todas as válvulas e o motor de passo acionando os botões "Zerar Válvulas" e "Desabilitar Motor", respectivamente, no item "Dispositivos". Para garantir que o pistão sempre retorne a seu ponto de referência (posição N), caso haja necessidade de desligar o motor de passo durante a execução de algum procedimento, o operador deve acionar o botão "Posição Inicial", no mesmo item.

Uma vez configurados os parâmetros operacionais, o analista pode dar início aos procedimentos de preparação de soluções de calibração ou de microemulsões ao acionar o botão "Acionar Sistema".

Durante a execução dos procedimentos, o operador pode monitorar os números de pulsos enviados ao motor de passo que correspondem aos tempos de aspiração em cada um dos canais configurados, através das caixas "amostra", "água" e "emulsificante". Na caixa "Rep nº" é mostrada a contagem atualizada das repetições automáticas de cada procedimento executado. Durante a execução de qualquer procedimento, o indicador

“Operando” é acionado, mudando sua cor para verde claro, alertando ao operador que o sistema está em uso. O enchimento da câmara pode ser monitorado pelo analista através do item “Câmara”, onde, a câmara de mistura é representada por um objeto gráfico do *LabVIEW®* o qual tem seu interior preenchido com uma coloração verde, concomitantemente com a execução das rotinas pertinentes às operações analíticas.

Portanto, pode-se observar que este *software* foi escrito de forma que até mesmo um analista pouco experiente possa executar todas as operações e acompanhar todo o processo analítico sem grandes dificuldades.

Vale salientar também que este programa controla apenas os parâmetros referentes ao funcionamento do analisador. A inserção das misturas no tubo de grafite do instrumento, as medidas dos sinais analíticos e todas as configurações operacionais do espectrômetro de absorção atômica são todas realizadas e monitoradas pelo programa de gerenciamento desse instrumento.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Capítulo 3

3.0 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 – Pirólise e atomização

Foram realizados estudos para aprimorar o programa de pirólise e atomização do forno de grafite para a análise dos metais investigados. Para início dos estudos seguimos como recomendado pelo manual do fabricante, onde ele traz de configuração inicial, para uma lista de metais, suas configurações para pirólise e atomização.

Para aperfeiçoar a pirólise para cada metal fixamos a temperatura de atomização e variamos a temperatura de pirólise, a partir da temperatura sugerida pelo fabricante, cerca de 200 graus acima e também cerca de 200 graus abaixo da temperatura inicial de pirólise. Para a realização das medidas, foram utilizadas microemulsões de gasolina e nafta, onde foi observado o ganho do sinal em relação à variação da temperatura. As microemulsões foram escolhidas para este estudo no lugar de usarmos padrões aquosos, pois desta forma foi possível observarmos as variações de sinal nas próprias amostras, fato que nos possibilitou encontrarmos alguns problemas, como efeito de memória e a falta de sensibilidade para as amostras de nafta. Para o levantamento do estudo da temperatura de atomização, estudo similar foi realizado, apenas variando a temperatura de atomização, após a escolha da melhor temperatura de pirólise. O resultado do estudo pode ser verificado na Tabela 1. Por fim, nas Figuras 14 a 19 são mostrados os gráficos de pirólise e atomização para os três metais investigados.

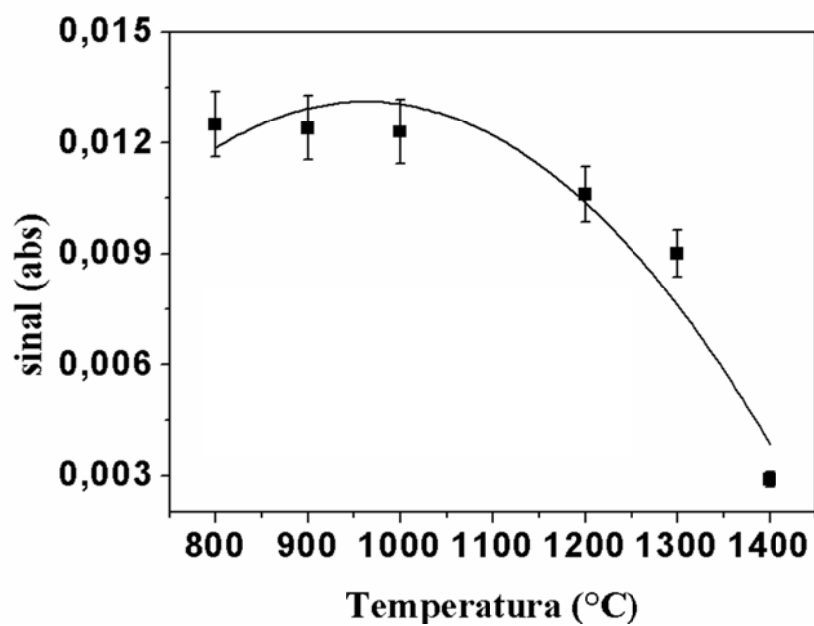


Figura 14. Curva de pirólise para o cobre.

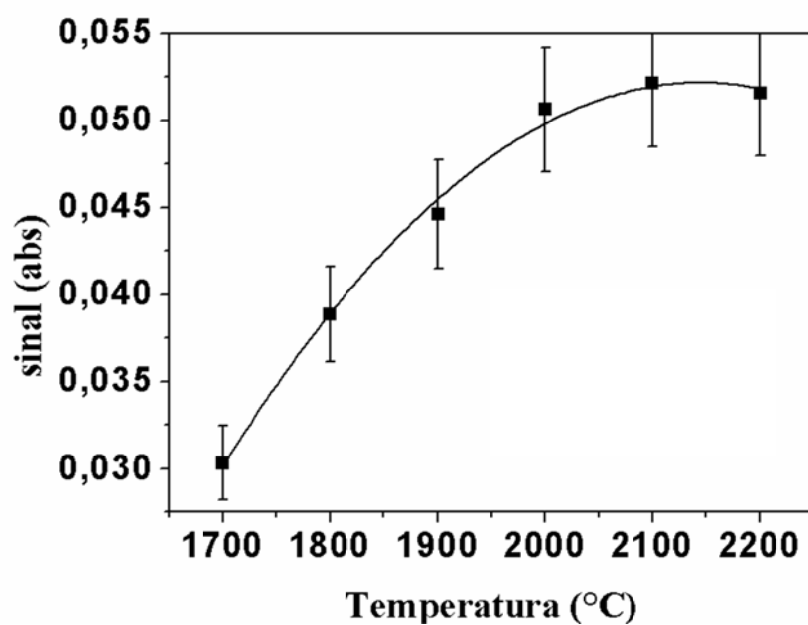


Figura 15. Curva de atomização para o cobre.

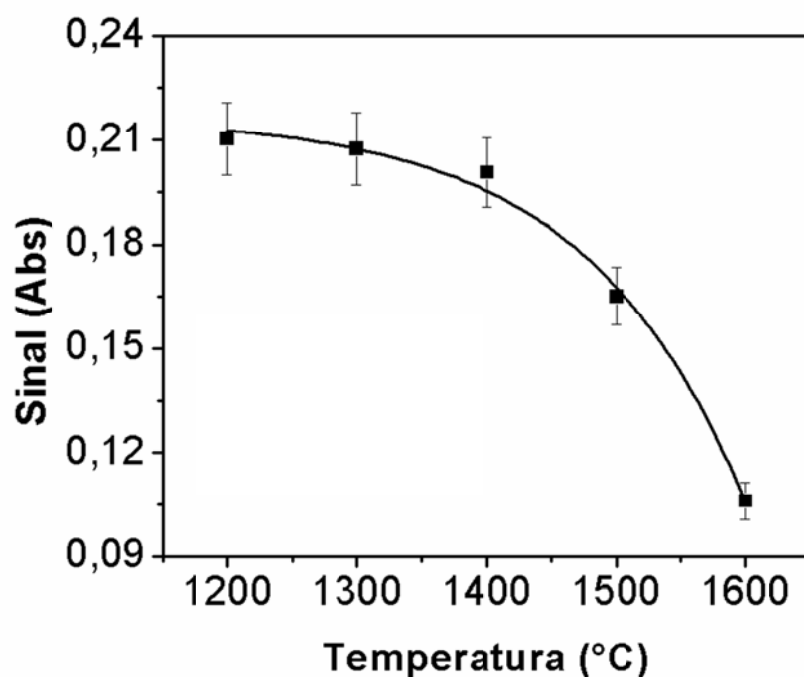


Figura 16. Curva de pirólise para o cromo.

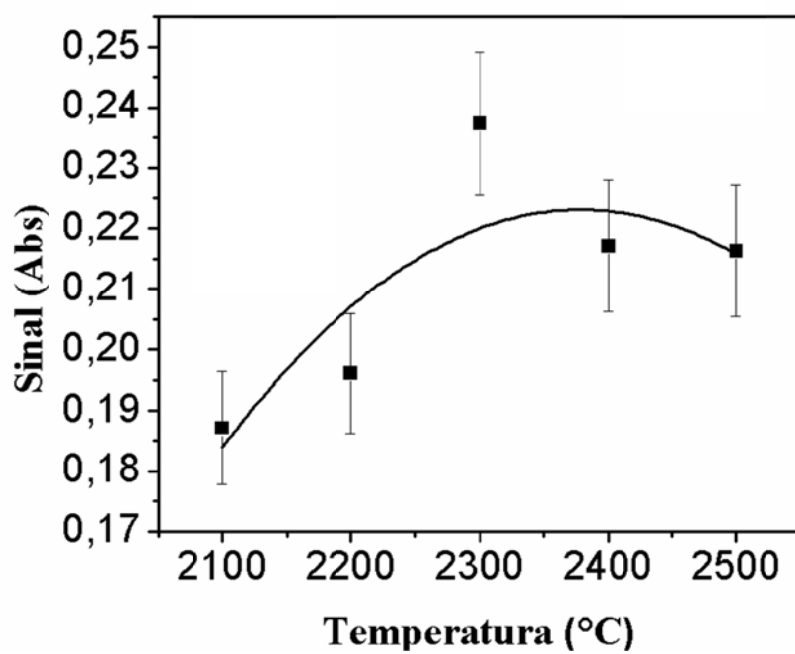


Figura 17. Curva de atomização para o cromo.

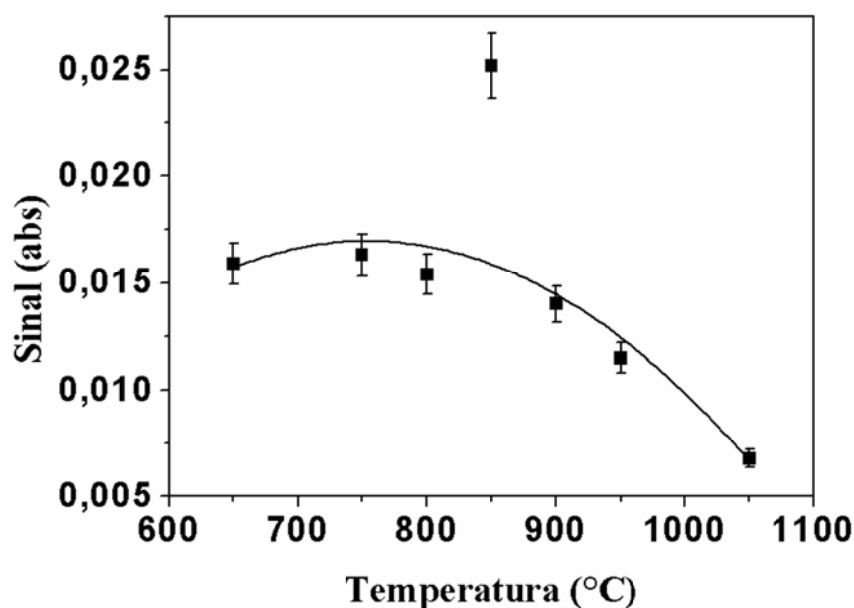


Figura 18. Curva de pirólise para o chumbo.

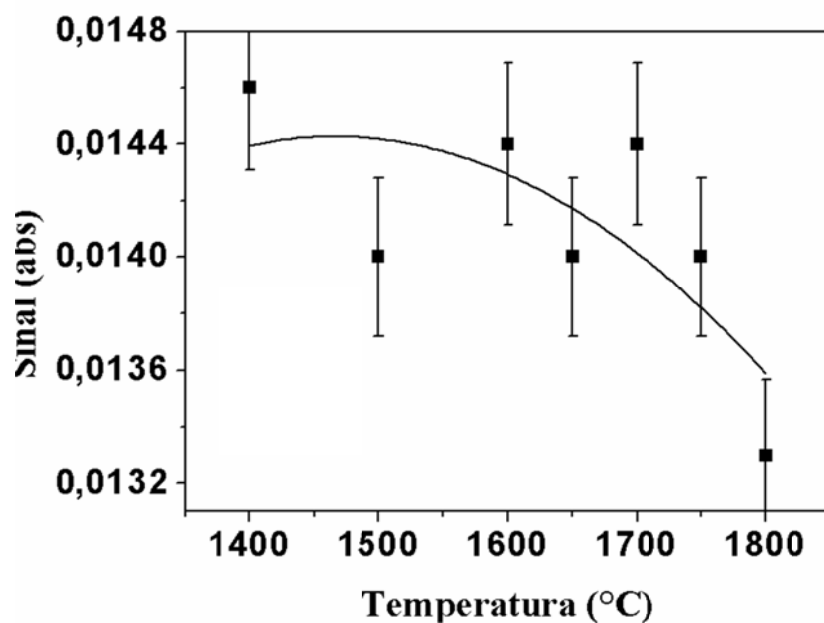


Figura 19. Curva de atomização para o chumbo.

Como pode ser observado, nota-se que algumas temperaturas obtiveram valores muito próximos de absorbâncias, desta forma foram escolhidas as temperaturas de forma e evitar o desgaste da plataforma, já que os resultados nos permitiram tomar estas decisões.

Nota-se, porém, que para chumbo o comportamento foi ligeiramente diferente em relação aos outros metais. Isto se deve ao uso do modificador utilizado para a análise das microemulsões. Mesmo esses resultados foram satisfatórios em nossas análises. Nas Figuras 20 a 25 são mostrados os picos de absorção para os três metais bem como para três amostras, sendo duas de microemulsões de gasolina e outra de microemulsões de nafta.

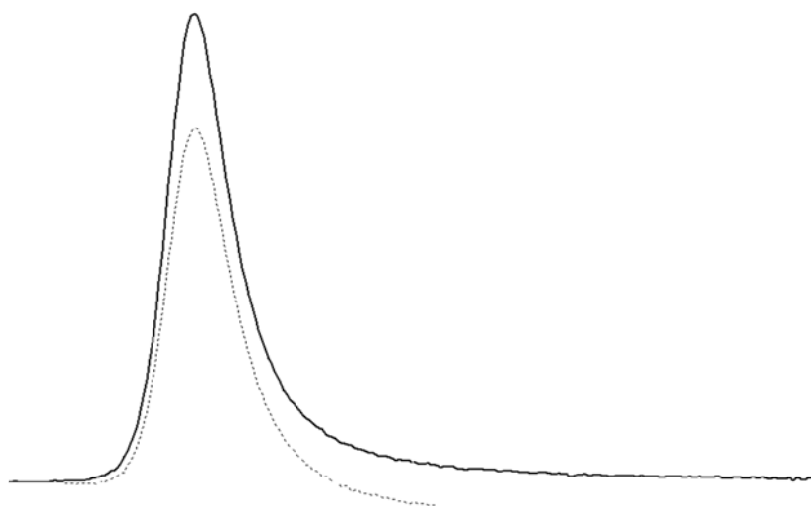


Figura 20. Pico de absorção para um padrão analítico de $5\mu\text{gL}^{-1}$ de cobre.

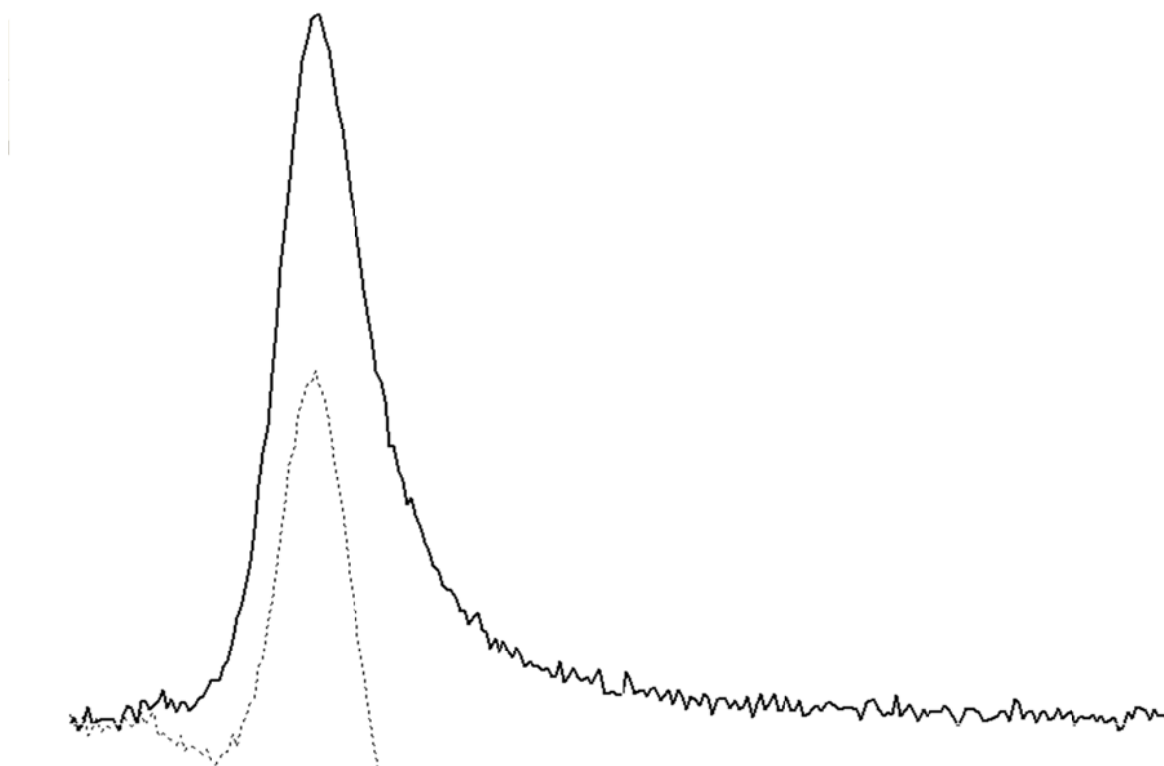


Figura 21. Pico de absorção para cobre em uma amostra de microemulsão de gasolina.

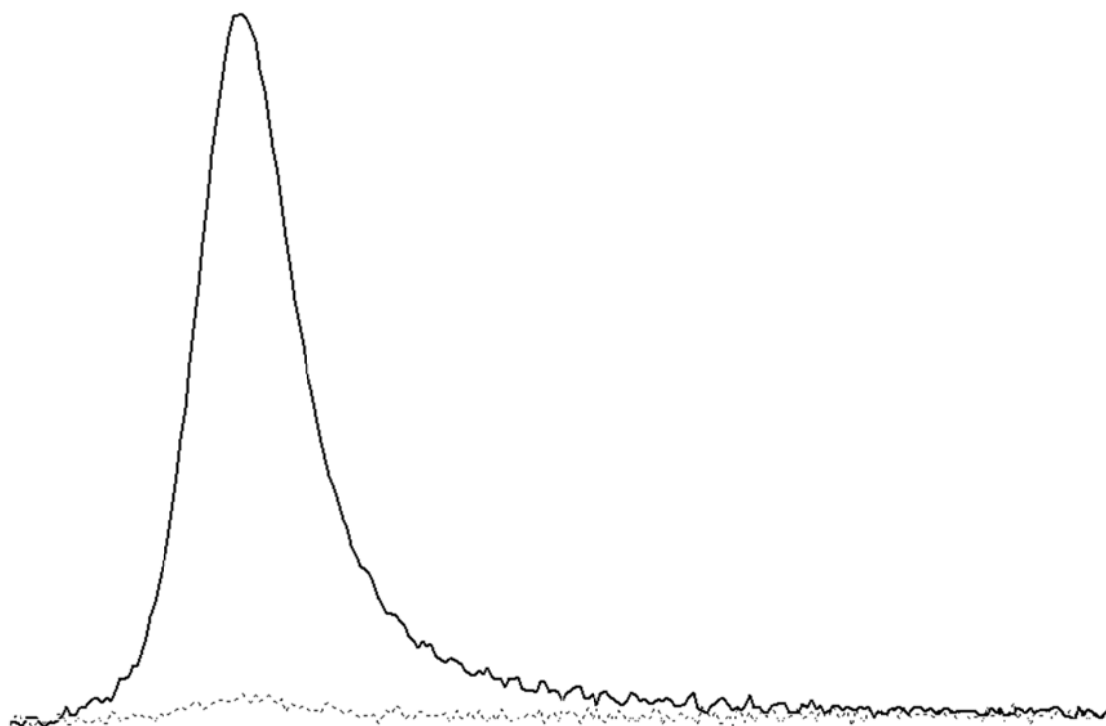


Figura 22. Pico de absorção para um padrão analítico de $5\mu\text{gL}^{-1}$ de cromo.

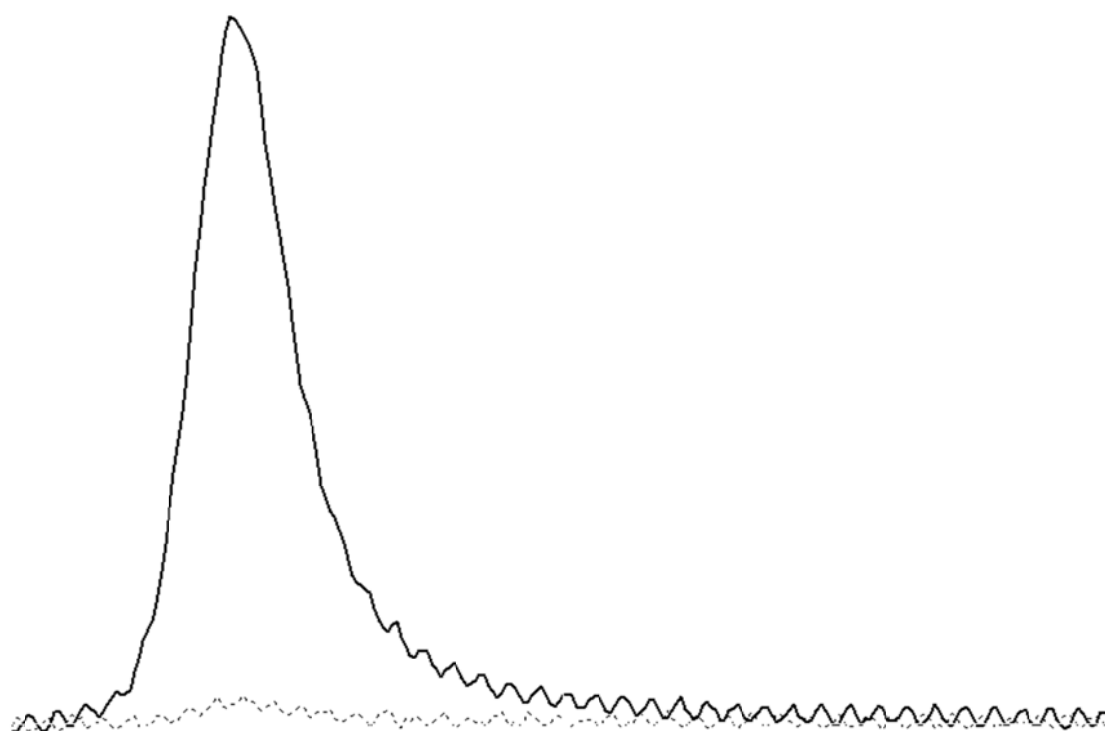


Figura 23. Pico de absorção para cromo em uma amostra de microemulsão de gasolina.

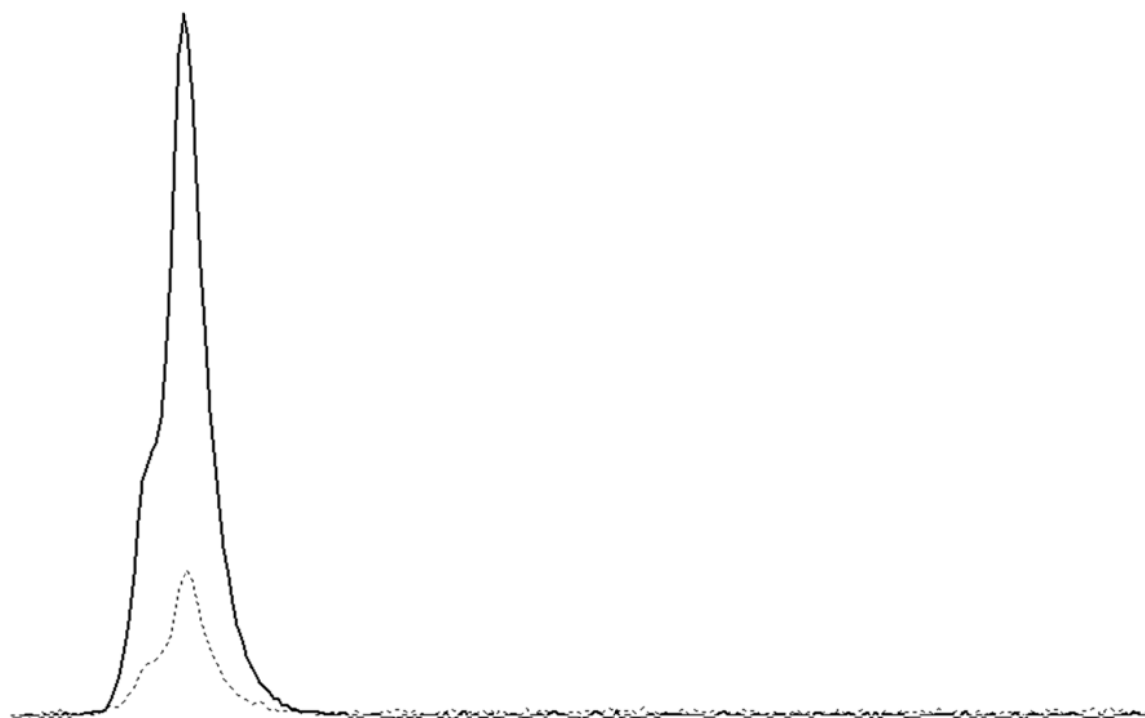


Figura 24. Pico de absorção para um padrão analítico de $5\mu\text{gL}^{-1}$ de chumbo.

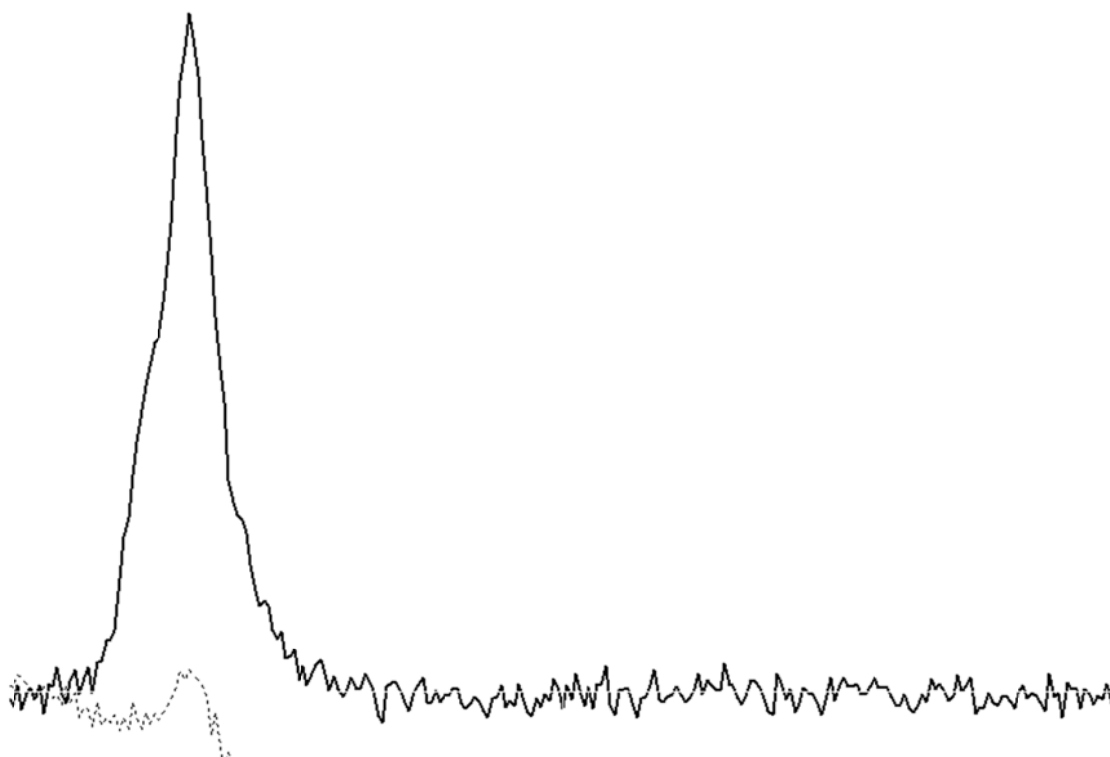


Figura 25. Pico de absorção para chumbo em uma amostra de microemulsão de nafta.

Estes picos são estreitos, bem definidos e com boa reprodutibilidade. Isto é uma comprovação dos resultados obtidos pelas curvas de pirólise e atomização. Além destes resultados, podemos notar a notável separação entre os picos e a radiação de fundo, ou seja, não encontramos problemas de sobreposição de picos durante as medidas.

3.2 – Estudo do Co-tensoativo

Foi realizado um estudo para encontrar um álcool que requeresse a menor proporção em volume para promover a formação das microemulsões e que também apresentasse uma viscosidade adequada para o PPFBA.

Várias misturas quaternárias foram estudadas contendo uma fase aquosa (água), uma fase oleosa (gasolina), um tensoativo (triton X-100) e um co-tensoativo. As composições de água, gasolina e triton X-100 nessas misturas foram baseadas naquelas estudadas por Silva^[60], onde

foram estudados outros álcoois na formação das microemulsões. Desta forma, variou-se o volume do álcool em estudo até que a mistura se tornasse transparente, com a mínima diluição possível da amostra.

A seleção dos álcoois usados neste estudo foi feita empiricamente, pois existem muitos fatores que dependem da estrutura molecular dos sistemas em questão e que determinam com mais precisão o tipo de álcool mais apropriado. Os álcoois investigados por Silva^[60] requeriam volumes relativamente altos para atingir o ponto de transparência, promovendo assim, uma diluição significativa das amostras. A seleção do melhor tensoativo não é tão crítica, pois, teoricamente qualquer tipo de tensoativo pode ser usado na produção e homogeneização de microemulsões. Neste trabalho, foi testado apenas o triton X-100. A gasolina foi usada como amostra-teste nesses ensaios. Na Tabela 2, são apresentados os volumes de álcool adicionado às misturas, necessários para promover a formação de uma fase única e transparente, mantendo-se fixas as composições percentuais dos outros componentes da mistura.

Tabela 2. Volumes de álcool necessários para atingir a transparência da mistura. Volumes de água, amostra e surfactante foram 4,0, 5,0 e 1,5 mL respectivamente.

Álcool	Volume (mL)
1-propanol	18,0
1-heptanol	>30,0
Ciclohexanol	9,0
Terc-butanol	8,0
Isopropanol	15,0

Para o 1-propanol e para o isopropanol a transparência só foi obtida a partir de volumes relativamente grandes destes álcoois. Isso provocaria uma diluição acentuada da amostra na microemulsão e, conseqüentemente, um aumento dos limites de detecção dos metais. Com o 1-heptanol não foi possível obter transparência da mistura com menos

de 30 mL. O terc-butanol e o ciclohexanol apresentaram os volumes mais baixos dentre os álcoois estudados. Entretanto, a maior viscosidade do ciclohexanol levou à escolha do terc-butanol como o mais adequado por promover transparência com menor volume, mostrando-se assim, promissor para uso no sistema fluxo-batelada que foi utilizado.

Para a escolha do melhor álcool para a formação da microemulsão de nafta, procedemos de acordo com o recomendado por Brandão^[75]. O 1-propanol foi utilizado para a formação das microemulsões de nafta, requerendo um volume que possibilitou uma baixa diluição da amostra.

3.3 – Estudo da composição ótima das microemulsões

Uma vez selecionado o co-tensoativo, partiu-se para a otimização das composições da mistura emulsificante e da microemulsão. Uma diluição mínima da amostra, uma quantidade de água suficiente para promover uma flexibilidade na preparação automática de soluções de calibração em microemulsão como matriz e uma mistura emulsificante com baixa viscosidade, foram os critérios de avaliação dessas composições. Os estudos sobre a composição ótima da mistura emulsificante e da microemulsão foram realizados concomitantemente através do levantamento e da análise de diagramas de fase para três diferentes percentuais de triton X-100 em terc-butanol (25; 50 e 75% v/v) para as microemulsões de gasolina e para as microemulsões de nafta. Estes diagramas são mostrados nas Figuras 26 a 28.

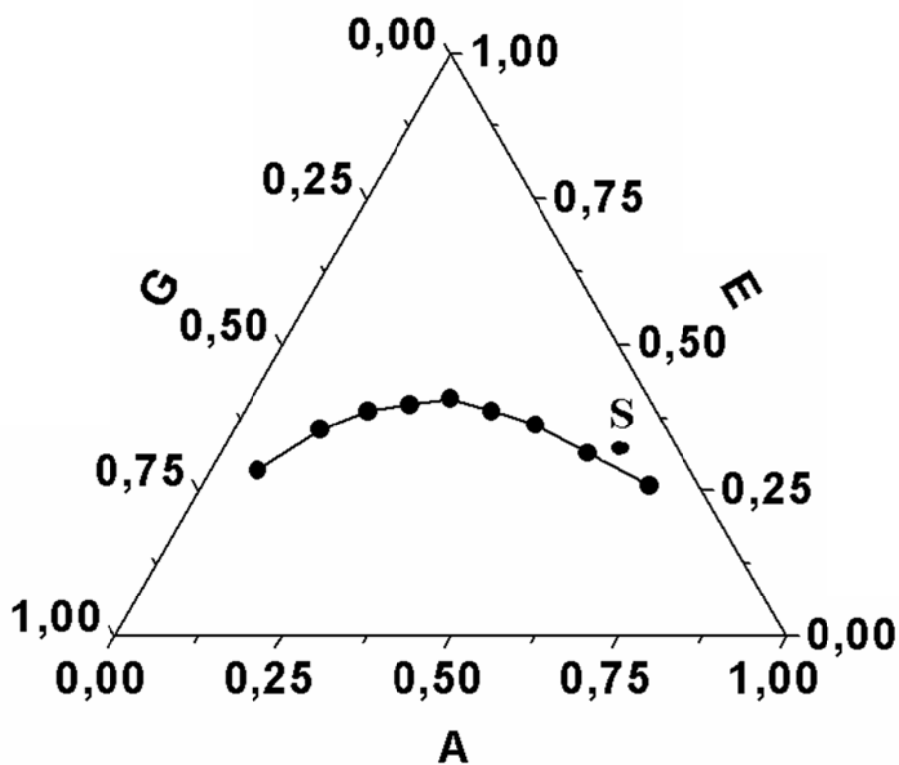


Figura 26. Diagrama de fases para microemulsões de gasolina preparadas com mistura emulsificante (E) 25% triton X-100 em terc-butanol. A = água e G = gasolina. O ponto S indica a composição ótima da microemulsão.

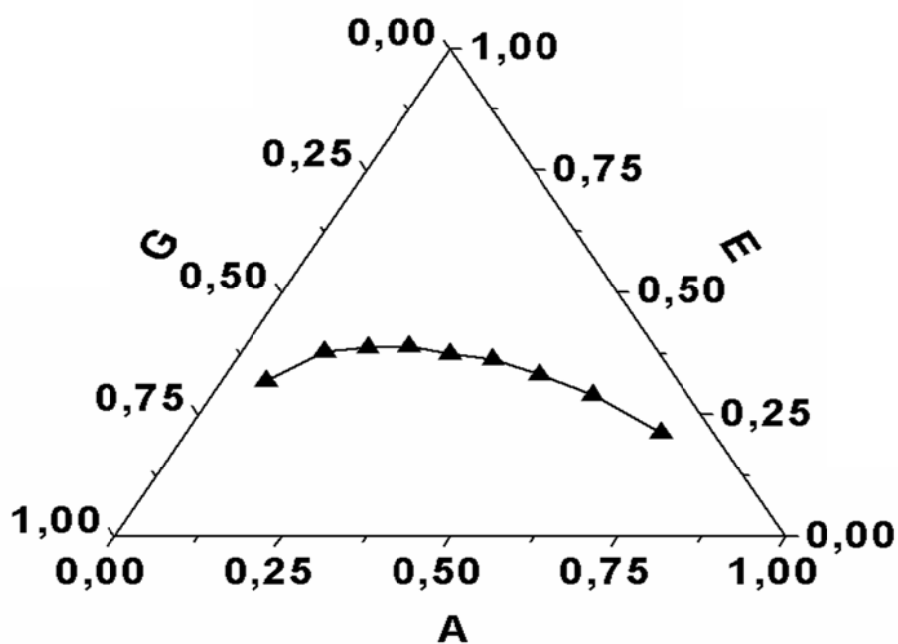


Figura 27. Diagrama de fases para microemulsões de gasolina preparadas com mistura emulsificante (E) 50% triton X-100 em terc-butanol. A = água e G = gasolina.

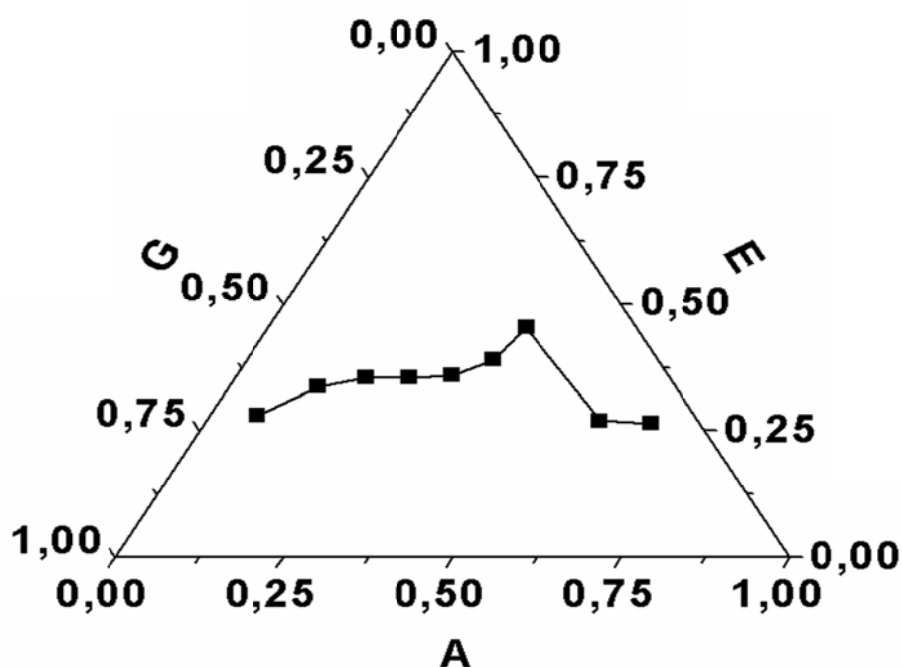


Figura 28. Diagrama de fases para microemulsões de gasolina preparadas com mistura emulsificante (E) 75% triton X-100 em terc-butanol. A = água e G = gasolina.

Os diagramas de fase das microemulsões preparadas com as três misturas emulsificantes testadas guardam uma boa semelhança entre si, principalmente na região direita das curvas. Isto é um indicativo de que a estabilização da microemulsão é pouco dependente da razão entre tensoativo e co-tensoativo. Por isso, qualquer uma das misturas emulsificantes testadas poderia ser usada para preparar as microemulsões. Entretanto, a viscosidade da mistura cresce proporcionalmente com o aumento da concentração do tensoativo, devido à elevada viscosidade do triton X-100 puro (cerca de 240 cP a 25 °C). Assim, por apresentar a menor viscosidade, a composição de 25% de tensoativo foi selecionada como sendo a ótima para a mistura emulsificante

Os percentuais em volume de água (13%), da mistura emulsificante (35%) e da gasolina (52%) definem a composição mais adequada para as microemulsões de gasolina, o ponto S na Figura 26. Estudo semelhante foi feito para definir a mistura emulsificante e a composição das microemulsões de nafta. Segundo os mesmos critérios usados para a gasolina, o tensoativo escolhido foi o 1-propanol e a composição ótima escolhida das microemulsões de nafta foi de 49,7% para a nafta, 44,8 para o 1-propanol e para a água foi 5,5%, o que corresponde ao ponto S da Figura 29. As regiões dos diagramas onde estes pontos se encontram são características de microemulsões ricas em fase oleosa, representando um compromisso entre baixa viscosidade e baixa diluição das amostras. Outra importante observação acerca da composição ótima é a localização próxima e ligeiramente acima das curvas, escolhida de forma a evitar que pequenas flutuações na vazão em um ou mais canais produzam misturas fora da região de estabilidade das microemulsões.

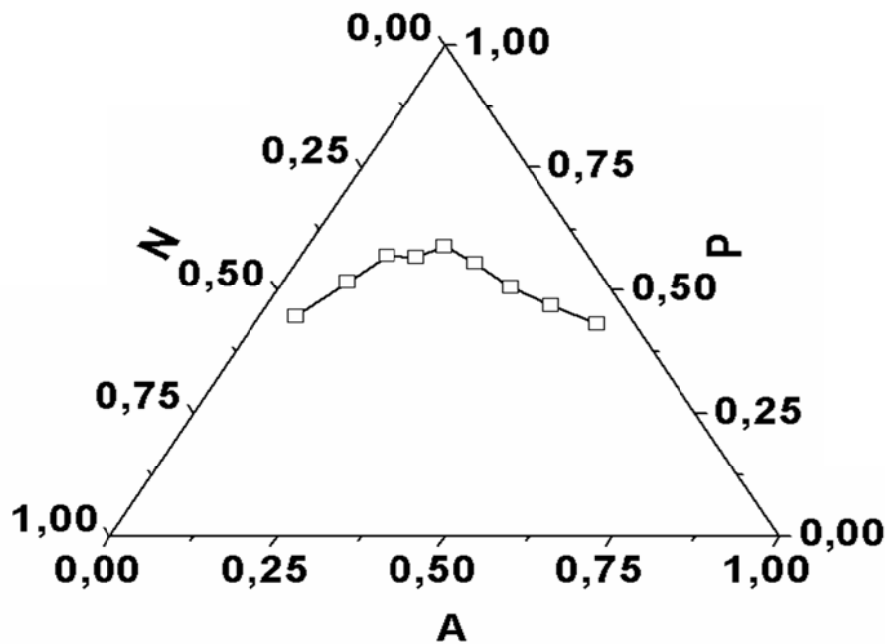


Figura 29. Diagrama de fases para microemulsões preparada com mistura de nafta (N), água (A) e 1-propanol (P). O ponto S indica a composição ótima da microemulsão.

3.4 – O efeito da elasticidade do ar dentro da câmara

As quantidades de reagentes e amostras inseridas dentro da câmara dependem do tempo de acionamento das válvulas V_A , V_D e V_E quando o pistão é deslocado para a posição máxima (Figura 12). Porém, a elasticidade do ar dentro da câmara impede a transmissão instantânea do movimento dos fluidos quando o pistão inicia seu deslocamento. Para compensar este efeito, o pistão deve ser inicialmente deslocado para uma posição adequada pela aplicação de uma velocidade de deslocamento adequada do pistão para a posição máxima. Para encontrar esta posição e velocidade, foram investigados o número e as frequências de pulso a serem aplicados no motor de passos. Foi verificado que a aplicação de 48 pulsos com uma frequência de 50 Hz é o suficiente para compensar a elasticidade do ar dentro da câmara.

3.5 – Condições operacionais do PPFBA

A modelagem matemática do PPFBA^[54] comprovou que não existem diferenças significativas entre as vazões dos canais dos reagentes e amostras através da aspiração de água para dentro da câmara, a um nível de 95% de confiança. As calibrações das válvulas para água, emulsificante, 1-propanol, gasolina e nafta são mostradas na Tabela 3 e nas Figuras 30 a 34.

Tabela 3. Equações estimadas das curvas de volume vs tempo. Volume e tempo são expressos em mL e s, respectivamente.

Amostra/Reagente	Equações	Coef. De correlação linear
Água	$v = 0,0416t - 0,0513$	0,9960
Mistura emulsificante	$v = 0,0412t - 0,0738$	0,9995
1-Propanol	$v = 0,0399t - 0,0418$	0,9991
Gasolina	$v = 0,0398t - 0,0628$	0,9989
Nafta	$v = 0,0327t - 0,0392$	0,9998

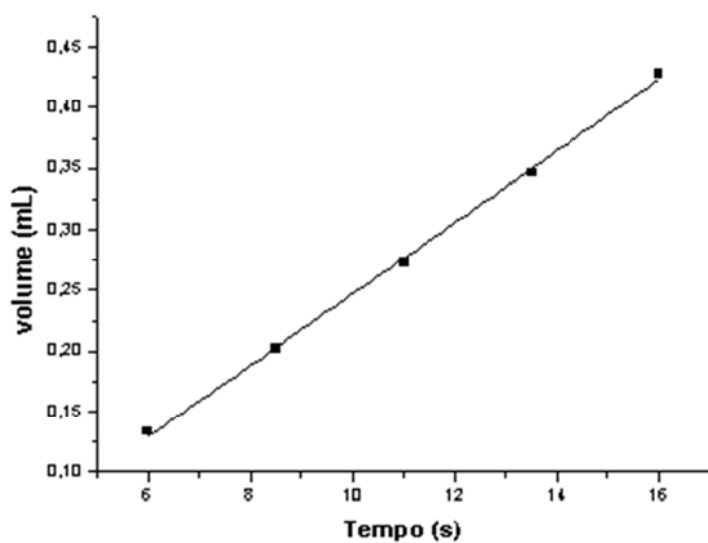


Figura 30. Curva de calibração para as válvulas de gasolina.

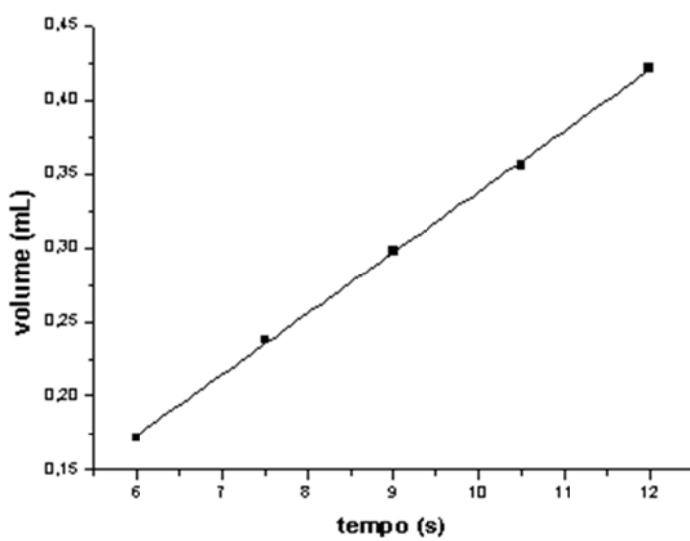


Figura 31. Curva de calibração para as válvulas da solução emulsificante.

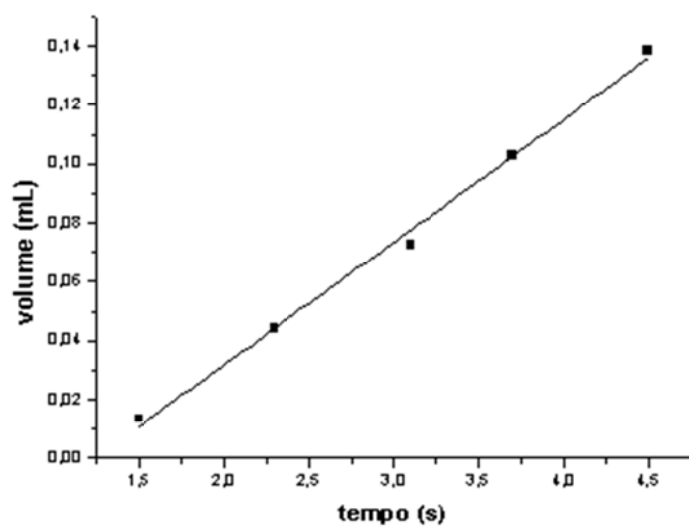


Figura 32. Curva de calibração para as válvulas da água.

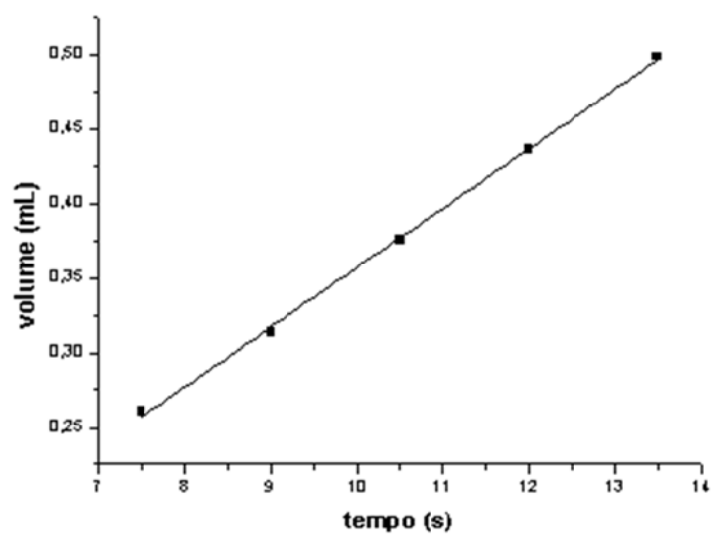


Figura 33. Curva de calibração para as válvulas do 1-propanol.

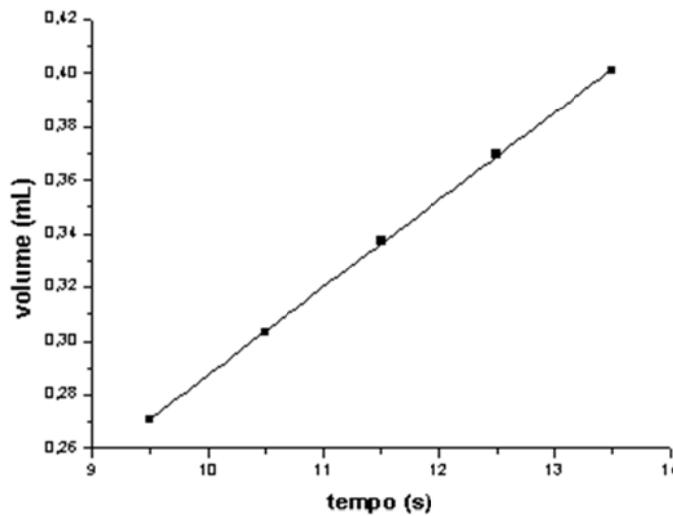


Figura 34. Curva de calibração para as válvulas da nafta.

Também foi visto que a frequência de pulso aplicada ao motor de passos é inerente à precisão e à velocidade analítica. A 50 Hz ou menos o PPFBA fornece uma precisão satisfatória, embora possam ocorrer perdas significativas na velocidade analítica. Para altos valores de frequência, (acima de 100 Hz), o PPFBA fornece maior velocidade analítica. Porém, a amostragem é mais suscetível a erros devido às incertezas no controle dos tempos das válvulas. Mesmo com o rigoroso controle fornecido pelo programa de controle, leves variações de tempo (0,05-0,1 s) podem ocorrer, propagando, então, erros significantes na preparação das misturas. Diante destes fatos, a frequência de pulso de 100 Hz foi escolhida como melhor compromisso entre precisão e velocidade analítica.

A capacidade de diluição do sistema foi considerada. O volume interno da câmara de mistura usada neste trabalho foi de 1,583 mL e é limitado pelo curso de deslocamento do pistão (em torno de 31,5 mm). Uma porção correspondente a 2/3 do volume da câmara foi adotada como o máximo volume de trabalho a ser inserido na câmara para garantir uma quantidade de ar suficiente para expelir os fluidos e esvaziar a câmara e os seus canais completamente. Como descrito na seção 2.4, o tempo de acionamento das válvulas pode ser usado ao invés dos volumes; então, o

volume é correspondente ao tempo total de trabalho do curso de deslocamento do pistão, t_{total} . Desde que a frequência de pulso de 100 Hz foi escolhida para a operação do PPFBA, um tempo total de 24 s para a preparação das misturas foi determinado.

3.6 – Comparação dos procedimentos manual e automático

A construção das curvas de calibração para os três metais foi realizada com padrões aquosos através do auto-amostrador do instrumento, o que tornou o procedimento mais simples e econômico, já que não foram utilizados padrões não aquosos dos metais investigados, visto que não há diferenças significativas entre a utilização de padrões aquosos ou não aquosos, ou seja, eles possuem a mesma sensibilidade analítica, segundo Brandão *et al*^[75]. O procedimento manual de preparação das microemulsões foi realizado simplesmente misturando os reagentes e amostras nas suas proporções obtidas no estudo dos diagramas de fases. Este procedimento de produção das microemulsões foi comparado com o método automático PPFBA. Os resultados para as curvas analíticas dos três metais são exibidos na Tabela 4, onde foi realizado a análise da variância para a avaliação da qualidade do ajuste das curvas e as Figuras 35 a 37 exibem os gráficos das curvas construídas para os três metais.

Tabela 4: Equações estimadas para as curvas de concentração vs absorbância. A concentração é expressa em μgL^{-1} .

Metal	Coeficiente linear	Coeficiente angular	Coef. de correlação linear
Cu	0,0012	0,0090	0,9999
Cr	0,0049	0,0136	0,9999
Pb	0,0010	0,0039	0,9999

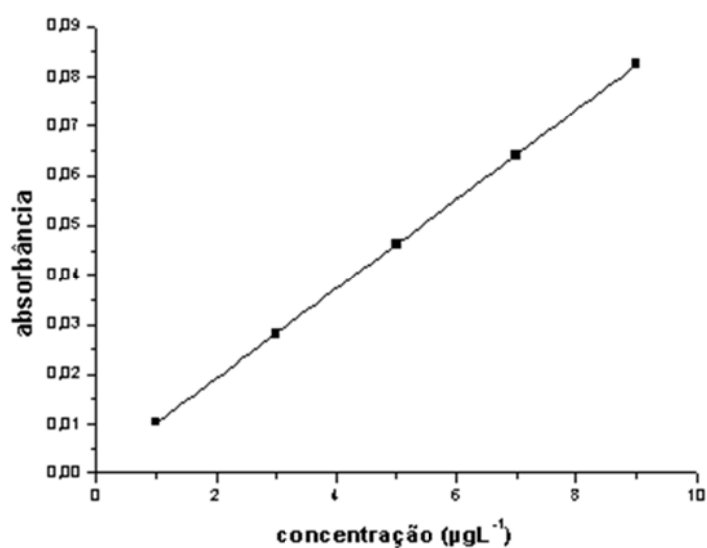


Figura 35. Curva analítica para o Cu.

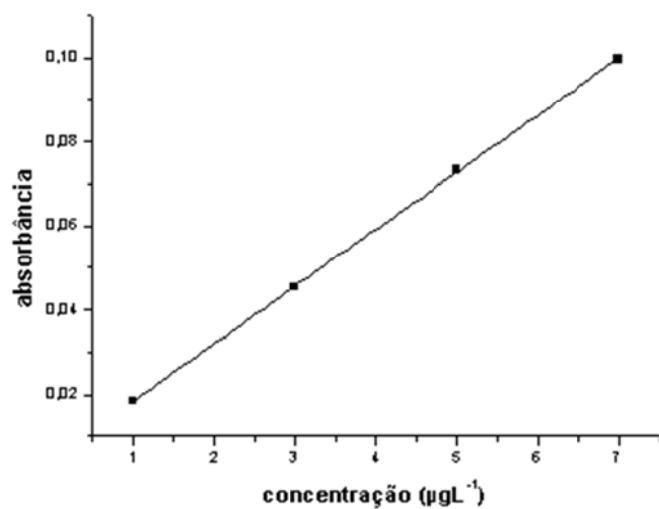


Figura 36. Curva analítica para o cromo.

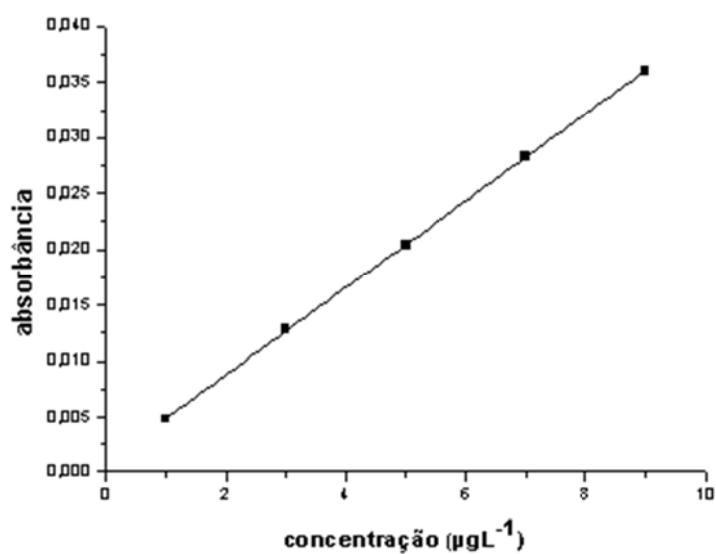


Figura 37. Curva analítica para o chumbo.

Foram realizadas 14 medidas em branco para cobre, cromo e chumbo. Na Tabela 5 estão exibidos os limites de detecção, o limite de quantificação e as massas características para os três metais.

Tabela 5. Limite de detecção (LOD), limite de quantificação (LOQ) e massa característica para o Cu, Cr e Pb. As unidades entre parênteses indicam as concentrações. DP – desvio padrão.

Metal	DP	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Massa carac. (pg)
Cu	0,00022	0,073	0,22	0,36
Cr	0,00011	0,024	0,72	0,29
Pb	0,00015	0,115	0,346	0,87

Nas Figuras 38 a 40 estão exibidos os gráficos dos resíduos para os metais analisados, todos em $\mu\text{g L}^{-1}$.

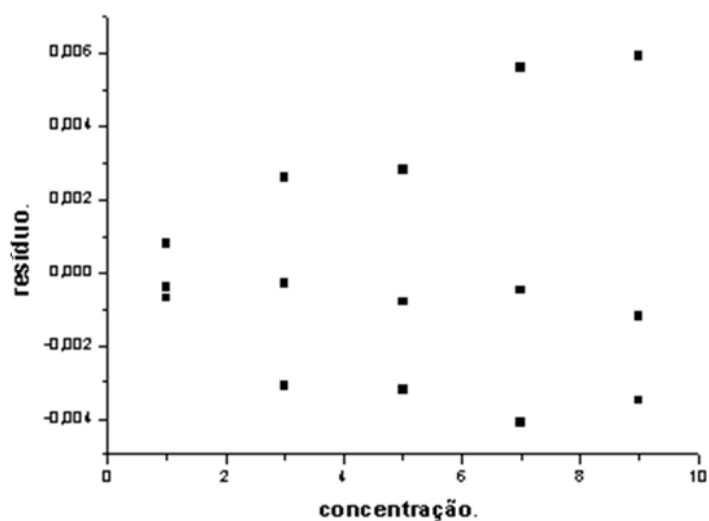


Figura 38. Gráfico dos resíduos para cobre.

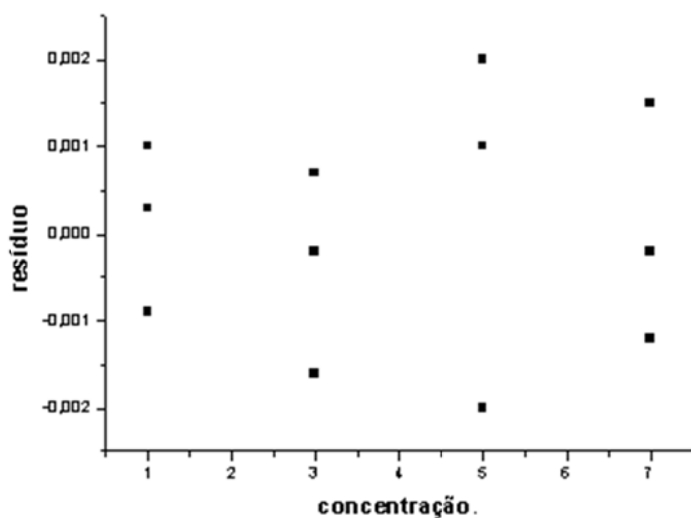


Figura 39. Gráfico dos resíduos para cromo.

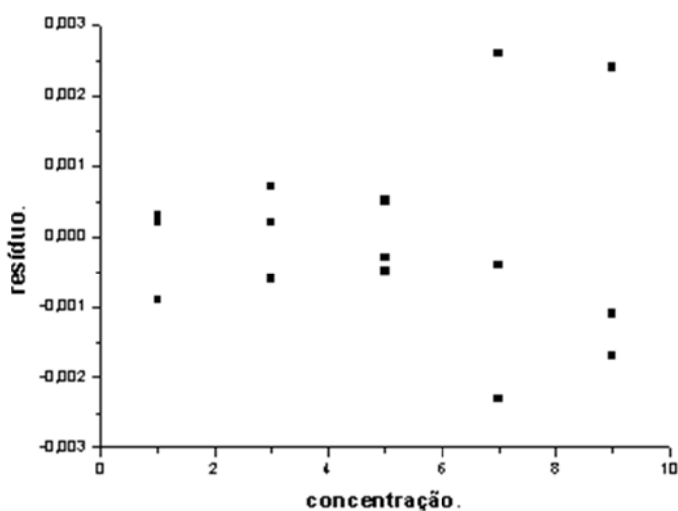


Figura 40. Gráfico dos resíduos para chumbo

Estas figuras exibem variações aleatórias nas medidas, o que mostra que não existiram dados tendenciosos para a construção dos modelos. Porém, deve-se notar que estes são dados heterocedásticos, ou seja, eles não possuem variância constante. Isto foi um resultado esperado, pois, de acordo com o manual do fabricante, para pequenas alíquotas tomadas pelo amostrador automático, há um aumento na

incerteza das tomadas de volumes. Porém, esta alteração de comportamento não afetou nossas medidas. Na Tabela 6 são mostrados os resultados da análise da variância para os metais investigados.

Tabela 6. Análise da variância (ANOVA) para o cobre, o cromo e o chumbo. Reg. – regressão; Res – resíduo; F. aj. – falta de ajuste e E. P. – erro puro. Os números entre parênteses são os graus de liberdade utilizados para o cálculo dos parâmetros.

Analito	Fonte de variação	SQ	MQ
Cu	Reg.(2)	0,009720081	0,00486004
	Res.(12)	0,00024799	2,06658E-05
	F. aj.(2)	1,13E-06	5,65E-07
	E. p.(10)	0,00024686	0,000024686
Cr	Reg.(1)	0,011097613	0,005548807
	Res.(10)	1,77200E-05	1,96889E-06
	F. aj.(2)	7,93333E-07	7,93333E-07
	E. p.(8)	1,69267E-05	2,11583E-06
Pb	Reg.(2)	0,001825254	0,000912627
	Res.(12)	0,00002449	2,04083E-06
	F. aj.(2)	0,00000017	8,5E-08
	E. P.(10)	0,00002432	0,000002432

O teste da falta de ajuste mostrou que o quociente entre a média quadrática da falta de ajuste e a média quadrática do erro puro para o cobre foi de 0,023, para o cromo 0,375 e para o chumbo 0,035, todos a um nível de 95% de confiança, abaixo dos valores tabelados de 3,71 para cobre e chumbo e 5,32 para cromo, o que mostra que os modelos obtidos estão bem ajustados, o que também pode ser comprovado pelos gráficos dos resíduos que mostram a distribuição aleatória dos resíduos gerados pelos modelos. Estes modelos também passaram pelo teste da significância estatística da regressão. Foi obtido, através do quociente entre a média quadrática da regressão e a média quadrática residual, um valor de 235,1727 para o cobre, 2818,2426 para o cromo e 447,1835

para o chumbo, valores bem acima dos tabelados a um nível de 95% de confiança, de 4,67 para cobre e chumbo e 4,26 para o cromo, mostrando que os modelos são altamente significativos. Na Tabela 7 são mostrados os resultados da determinação de Cu, Cr e Pb nas amostras de gasolina e nafta sob a forma de microemulsões.

Tabela 7. Resultados da determinação de Cu e Cr em amostras de gasolina e Pb em amostras de nafta. Todas as concentrações estão expressas em μgL^{-1} .

Amostra	Cu		Cr		Pb	
	Manual	Automático	Manual	Automático	Manual	Automático
1	0,5778 ± 0,0548	0,5000 ± 0,0008	0,1544 ± 0,0127	0,1544 ± 0,0255	0,6496 ± 0,0148	0,6325 ± 0,0148
2	0,6222 ± 0,0280	0,6444 ±0,0008	0,5221 ± 0,0389	0,5221 ± 0,0764	0,1538 ± 0,0256	0,2051 ± 0,0000
3	0,7333 ± 0,0280	0,7444 ± 0,1155	0,2034 ± 0,0212	0,2059 ± 0,0127	0,3248 ± 0,0392	0,3205 ± 0,0181
4	1,3556 ± 0,0882	1,2111 ± 0,0309	0,1201 ± 0,0185	0,1201 ± 0,0042		
5	0,6000 ± 0,2120	0,5956 ± 0,0449	0,3186 ± 0,0849	0,3137 ± 0,0467		
6	0,5000 ± 0,0222	0,5000 ± 0,0128	0,5368 ± 0,0255	0,5343 ± 0,0212		

Para fins de comparação, foram realizados testes t pareados entre as amostras manuais e as automáticas, a um nível de 95% de confiança. Para cobre e cromo, o teste da hipótese nula deu um resultado de 2,07 e

1,34, respectivamente, abaixo de valor crítico 2,57; para chumbo, o valor de t foi de 0,71, abaixo do valor crítico de 4,303. Estes resultados indicam que podemos considerar que não há diferenças significativas entre as amostras manuais e as automáticas, que foram preparadas pelos procedimentos manual a automático, respectivamente.

3.7 – Estudo da exatidão do método

Para avaliar a exatidão do método proposto a nível de quantificação, foram realizados testes de recuperação devido à inexistência de um material de referência certificado adequado para matrizes estudadas. Sete amostras de branco, que nesta metodologia foi água deionizada, seis amostras de gasolina, sendo três para medidas de cobre e três para o cromo, e três amostras de nafta sob a forma de microemulsão foram fortificadas em $5 \mu\text{g L}^{-1}$ e foi determinada a faixa de recuperação para as recuperações. Os resultados das faixas de recuperação são exibidos na Tabela 8.

Tabela 8. Resultados dos testes de recuperação (%) para as amostras de gasolina e nafta sob a forma de microemulsões.

Metal	Faixa de recuperação	Média das recuperações	Desvio padrão (%)
Cu	73,87 – 126,13	88,33	6,5
Cr	72,50 – 127,50	87,62	4,1
Pb	77,37 – 122,63	93,33	5,2

Todas as fortificações foram realizadas pelo amostrador automático do GF AAS. Os altos valores dos desvios devem-se à imprecisão do amostrador para pequenas alíquotas, de acordo com o manual do fabricante. As recuperações exibidas na Tabela 8 referem-se aos resultados obtidos pelo método automático. Resultados similares foram obtidos para as amostras preparadas pelo procedimento manual, exibidos na Tabela 9.

Tabela 9. Resultados dos testes de recuperação (%) para as amostras de gasolina e nafta sob a forma de microemulsões (método manual).

Metal	Faixa de recuperação	Média das recuperações	Desvio padrão (%)
Cu	73,87 – 126,13	86,12	7,7
Cr	72,50 – 127,50	88,32	3.8
Pb	77,37 – 122,63	92,15	6.1

A um nível de 95% de confiança não foram encontradas diferenças significativas entre os valores médios obtidos para os dois métodos. Os resultados exibidos nas Tabelas 8 e 9 mostram que todas as amostras possuem recuperações médias dentro dos intervalos calculados.

"A sabedoria superior tolera, a inferior julga; a superior perdoa, a inferior condena. Tem coisas que o coração só fala para quem sabe escutar."

Chico Xavier.

CONCLUSÃO

Capítulo 4

4.0 – CONCLUSÃO

Neste trabalho foi desenvolvida uma metodologia automatizada para a preparação de microemulsões de gasolina e nafta utilizando o sistema PPFBA e posterior quantificação de Cu, Cr e Pb via GF AAS. A estabilização das amostras sob a forma de microemulsões foi um avanço importante frente a outros pré-tratamentos de amostras, visto sua praticidade e economia. Além disso, as microemulsões são mais seguras do que outras formas de preparação de amostras de gasolina e nafta. A metodologia proposta também se apresentou vantajosa em relação ao método manual usual de preparação de soluções, pois apresentou resultados similares e em alguns casos, melhores, além de vantagens como a economia de reagentes e amostras, maior velocidade analítica, melhores precisão e exatidão, além da baixa geração de resíduos, contribuindo com a química verde. A diluição das amostras também foi um parâmetro importante estudado através da análise dos diagramas de fases na busca por uma relação ótima entre menor diluição das amostras e menor limite de detecção. Além disso, foi importante o estudo da escolha do melhor co-tensoativo para as microemulsões na busca por uma solução menos viscosa pra trabalho no sistema fluxo-batelada. O acoplamento do sistema PPFBA ao forno de grafite necessita posterior investigações para que seja aprimorado por completo, pois existem diversos fatores relevantes para seu funcionamento adequado.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Capítulo 5

5.0 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Energy Information Administration (EIA), <http://www.eia.doe.gov>
- [2] Saint’Pierre, T. D.; Dias, L. F.; Maia, S. M.; Curtius, A. J. Determination of Cd, Cu, Fe, Pb Tl in gasoline as emulsion by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with analyte addition and isotope dilution calibration techniques. *Spectrochim. Acta Part B*. **59: 551, 2004.**
- [3] Botto, R. I.; Zhu, J. J. Universal calibration for analysis of organic Solutions by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **11: 675, 1996.**
- [4] Korn, M. G. A.; Santos, D. S. S.; Welz, B.; Vale, M. G. R.; Teixeira, A. P.; Lima, D. C.; Ferreira, S. L. C. Atomic spectrometric methods for the determination of metals and metalloids in automotive fuels – A review. *Talanta*. **73: 1, 2007.**
- [5] Du B.; Wei Q.; Wang S.; Yu W. Application of microemulsions in determination of chromium naphthenate in gasoline by flame atomic absorption spectroscopy. *Talanta*. **44: 1803, 1997.**
- [6] Rebouças, M. V.; Ferreira, S. L. C.; Neto, B. B. Arsenic determination in naphtha by electrothermalatomic absorption spectrometry after preconcentration using multiple injections. *J. Anal. At. Spectrom.* **18: 1267, 2003.**
- [7] Saint’Pierre, T. D.; Dias, L. F.; Pozebon, D.; Aucélio, R. Q.; Curtius, A.J.; Welz, B. Determination of Cu, Mn, Ni and Sn in gasoline by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, and emulsion sample introduction. *Spectrochim. Acta Part B*. **57: 1991, 2002.**
- [8] Al-Swaidan, H. M. Determination of vanadium and nickel in oil products from Saudi Arabia by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP/MS). *Anal. Lett.* **26: 141, 1993.**

- [9] Al-Swaidan, H. M. Trace determination of vanadium and nickel in Saudi Arabian petroleum and petroleum products by microemulsion ICP-MS. *At. Spectrosc.* **14: 70, 1993.**
- [10] Notenberg, M. Aditivos fazem a diferença. *Quím. Deriv.* **1 Sept: 21, 1996.**
- [11] Silva, I. A.; Campos, R. C.; Curtius, A. J.; Sella, S. M. Determination of lead and copper in kerosene by electrothermal atomic absorption spectrometry: stabilization of metals in organic media by a three-component solution. *J. Anal. At. Spectrom.* **8: 749, 1993.**
- [12] Aucélio, 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. At. Spectrom.* **17: 242, 2002.**
- [13] Kumar, S. J.; Gangdharam, S. Determination of trace elements in naphta by inductively coupled plasma mass spectrometry using water-in-oil emulsions. *J. Anal. At. Spectrom.*, **14: 967, 1999;**
- [14] Cohena, D. D.; Gulsonb, B. L.; Davisic, J. M.; Stelcera, E.; Gartona, D.; Hawasa, O.; Taylord, A. Fine-particle Mn and other metals linked to the introduction of MMT into gasoline in Sydney, Australia: Results of a natural experiment. *Atmos. Environ.* **39: 6885, 2005.**
- [15] Turunen, M.; Ahlgrén, S.; Westerholm, H. Determination of trace elements in heavy oils samples by graphite-furnace and cold vapor atomic absorption spectrometry after acid digestion. *Anal. Chim Acta.* **311: 85, 1995.**
- [16] Polss, P. What additives do for gasoline. *Hydrocrabon Processing.* **Feb: 61, 1973.**
- [17] Tsalev, D. L.; Lampugnani, L.; Georgieva, R.; Chakarova, K. K.; Petrov Jr., I. I. Electrothermal atomic absorption spectrometric

- determination of cadmium and lead with stabilized phosphate deposited on permanently modified platforms. *Talanta*. **58: 331, 2002.**
- [18] Kowalewska, Z.; Bulka, E.; Hulanicki, A. Organic palladium and palladium-magnesium chemical modifiers in direct determination of lead in fractions from distillation of crude oil by electrothermal atomic absorption analysis. *Spectrochim. Acta Part B*. **54: 835, 1999.**
- [19] Robins, W. K. Analysis of petroleum for trace-metals – determination of trace quantities of manganese in petroleum and petroleum-products by heated vaporization atomic-absorption. *Anal. Chem.* **46: 2177, 1974.**
- [20] Anselmi, A.; Tittareli, P.; Katskov, D. A. Determination of trace elements in automotive fuels by filter furnace atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*. **57: 403, 2002.**
- [21] Campos, R. C.; dos Santos, H. R.; Grinberg, P. Determination of copper, iron, lead and nickel in gasoline by electrothermal atomic absorption spectrometry using three component solution. *Spectrochim. Acta Part B*. **57: 15, 2002.**
- [22] Reyes, M. N. M.; Campos, R. C. Graphite furnace atomic absorption spectrometric determination of Ni and Pb in diesel and gasoline samples stabilized as microemulsion using conventional and permanent modifiers. *Spectrochim. Acta Part B*. **60: 615, 2005.**
- [23] Bucher, D. J.; Zybin, A.; Bolshov, M. A.; Niemax, K. Speciation of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl by high-performance liquid chromatography – diode laser atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* **71: 5379, 1999.**
- [24] Murillo, M.; Chirinos, J. Use of emulsions systems for the determination of sulfur, nickel and vanadium in heavy crude-oils samples by inductively-coupled plasma atomic emission spectrometry *J. Anal. At. Spectrom.* **9: 237, 1994.**

- [25] Boulyga, S. F.; Heilmann, J.; Heumann, K. G. Isotope dilution ICP-MS with laser-assisted sample introduction for direct determination of sulfur in petroleum products. *Anal. And Bioanal. Chem.* **382: 1808, 2005.**
- [26] Olarije, A. A.; Oderinde, R. A. Trace metals in Nigerian crude oils and their heavy-end destilates. *Bulletin of the chemical Society of Japan.* **66: 630, 1993.**
- [27] Liang, L.; Horvat, M.; Danilchick, P. A novel analytical method for determination of picogram levels of total mercury in gasoline and other petroleum based products. *Sciense of the Total Environment.* **187: 57, 1996.**
- [28] Resta, V.; Filho, A.; Gomes, J. A. Different lubricating oil treatments for the determination of Cu, Cr, Fe, Ni, Sb, Pb and Zn by HR-CS FAAS. *Anall. Lett.* **41: 1555, 2008.**
- [29] Shaw, P. G.; McKown, D.; Manahan, S. E. Trace element determinations in shale oil products by neutron activation. *Anal. Chim. Acta.* **123: 65, 1981.**
- [30] Lepri, F. G.; Welz, B.; Borges, D. L. G.; Silva, A. F.; Vale, M. G. R.; Heitmann, U. Speciation analysis of volatile and non-volatile vanadium compounds in Brazilian crude oils using high-resolution continuum source graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta.* **558: 195, 2006.**
- [31] Damin, I. C. F.; Vale, M. G. R.; Silva, M. M.; Welz, B.; Lepri, F. G.; dos Santos, W. N. L.; Ferreira, S. L. C. Palladium as chemical modifier for the stabilization of volatile nickel and vanadium compounds in crude oil using graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry.* **20: 1332, 2005.**
- [32] dos Santos, W. N. L.; Dias, F. D. S., Fernandes, M. S.; Rebouças, M. V.; Vale, M. G. R.; Welz, B.; Ferreira, S. L. C. Application of multivariate technique in method development for the direct determination of copper in petroleum condensate using

- graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **20: 127, 2005.**
- [33] Rebouças, M. V.; Ferreira, S. L. C.; Neto, B. D. B. Behaviour of chemical modifiers in the determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry in petroleum products. *Talanta*. **67: 195, 2005.**
- [34] Brandão G. P.; Campos R. C.; Luna, A. S.; Castro E. V. R.; Jesus H.C. Determination of arsenic in diesel, gasoline and naphtha by graphite furnace atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization. *Anal. Bioanal. Chem.* **385: 1562, 2006.**
- [35] Welz, B.; Sperling, M. Atomic Absorption Spectrometry. *Wiley-VCH, third edition, 1999.*
- [36] Robins, W. K.; Runnels, H. J.; Merryfield, R. Analysis of petroleum for trace-metals - determination of trace quantities of beryllium in petroleum and petroleum-products by heated vaporization atomic-absorption. *Analytical Chemistry*, **47: 2095, 1975.**
- [37] Rubio, A. M. Flame atomic absorption determination of iron, nickel, cobalt and molybdenum in petroleum industry catalysts after microwave oven digestion. *Analytica Chimica Acta*. **235: 405, 1990.**
- [38] Al-Gadi, A. A.; Al-Swaidan, H. M. Determination of vanadium in Saudi Arabian crude plasma-mass spectrometry (ICP/MS). *Analytical Letters*. **23: 1757, 1990.**
- [39] *American Society for Testing Materials Standard Test ASTM D 3341, American Society for Testing Materials International, West Conshohocken, PA, 2005.*
- [40] Bezerra M. A., Bruns R. E., Ferreira, S. L. C. Statistical design-principal component analysis optimization of a multiple response procedure using cloud point extraction and simultaneous

- determination of metals by ICP OES. *Analytica Chimica Acta*. **580: 251, 2006.**
- [41] American Society for Testing Materials Standard Test ASTM D 3237, American Society for Testing Materials International, West Conshohocken, PA, 1996.
- [42] Hoppstock, K; Michulitz, M. Voltammetric determination of trace platinum in gasoline after Wickbold combustion. *Analytica Chimica Acta*. **350: 135, 1997.**
- [43] Osibanjo, O.; Kakulu, S. E.; Ajayi, S.O. Analytical application of inorganic salts standards and mixed-solvent systems to trace-metal determination in petroleum crudes by atomic-absorption spectrophotometry. *Analyst*. **109: 127, 1984.**
- [44] Vale, M. G. R.; Damin, I. C. F.; Klassen, A.; Silva, M. M.; Welz, B.; Silva, A. F.; Lepri, F. G.; Borges, D. L. G.; Heitmann; U. Method development for the determination of nickel in petroleum using line-source and high-resolution continuum-source graphite furnace atomic absorption spectrometry, *Microchemical Journal*. **77: 131, 2004.**
- [45] Santos, D. S. S.; Teixeira, A. P.; Korn, M. G. A.; Teixeira, L. S. G. Determination of Mo and V in multiphase gasoline emulsions by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*. **61: 592, 2006.**
- [46] Taylor, C. G.; Trevaskis, J. M. Determination of lead in gasoline by a flow-injection technique with atomic-absorption spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*. **179: 491, 1986.**
- [47] Burguera, J. L.; Anton de Salager, R.; Burguera, M.; Salager, J. L.; Rondón, C.; Carrero, P.; Gallignani, M.; Brunetto, M. R.; Briceño, M. On-line emulsification of lubricating oils in a flow-injection system for chromium determination by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. **15: 549, 2000.**

- [48] Jimenez, M. S.; Velarte, R.; Gomez, M. T.; Castillo, J. R. Multielement determination using on-line emulsion formation and ICP-MS/FAAS for the characterization of virgin olive oils by principal component analysis. *Atomic Spectroscopy*. **25: 1, 2004**;
- [49] Anthemidis, A.; Arvanitidis, V.; Stratis, J. A. On-line emulsion formation and multi-element analysis of edible oils by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. **537: 271, 2005**;
- [50] Roscoe, G. E.; Miles, R.; Taylor, C. G. Determination of potassium in gasoline and lubricating oils by a flow-injection technique with flame atomic emission spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*. **234: 439, 1990**;
- [51] Jimenez, M. S.; Velarte, R.; Castillo, J. R. On-line emulsions of olive oil samples and ICP-MS multi-elemental determination. *J. Anal. At. Spectrom.* **18: 1154, 2003**.
- [52] Teixeira, L. S. G.; Bezerra, M. A.; Lemos, V. A.; dos Santos, H. C.; de Jesus, D. S.; Costa, A. C. S. Determination of copper, iron, nickel and zinc in ethanol fuel by flame atomic absorption spectrometry using on-line preconcentration system. *Sep. Science and Tecnology*. **40: 2555, 2005**.
- [53] Honorato, R. S; Araújo, M. C. U; Lima, R. A. C; Zagatto, E. A. G; Lapa, R. A. S; Lima, J. L. F. C. A flow-batch titrator exploiting a one-dimensional optimisation algorithm for end point search. *Analytica Chimica Acta*. **396: 91, 1999**.
- [54] Almeida, L. F.; Vale, M. G. R.; Dessuy, M. B.; Silva, M. M.; Lima, R. S.; Santos, V. B.; Diniz, P. H. D.; Araújo, M. C. U. A flow-batch analyzer with piston propulsion applied to automatic preparation of calibration solutions for Mn determination in mineral waters by ET AAS. *Talanta*. **73: 906, 2007**.
- [55] Hoar, T. P.; Schulman, J. H. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydromicelle. *Nature*. **152: 102, 1943**.

- [56] Schulman, J. H.; Stoeckenius, W.; Prince, L. M. Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy. *Journal of Physical Chemistry*. **63: 1677, 1959.**
- [57] Danielsson, I.; Lindman, B. The definition of microemulsion. *Colloids and Surfaces*. **3: 391, 1981.**
- [58] Smith, G. D.; Donelan, C. E.; Barden, R. E. Oil-continuous microemulsions composed of hexane, water, and 2-propanol. *Journal of Colloid and Interface Science*. **60: 488, 1977.**
- [59] Oliveira, A. G.; Scarpa, M. V.; Correa, M. A.; Cera, L. F. R.; Formariz, T. P. Microemulsões: Estrutura e aplicações como sistema de liberação de fármacos. *Química Nova*. **27: 131, 2004.**
- [60] Silva, I. A. Estabilização de cobre e chumbo em combustível de aviação utilizando sistemas multicomponente visando a determinação por espectrometria de absorção atômica. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, apresentado como tese de doutorado, **1996.**
- [61] Kunieda, H.; Nakamura, K.; Davis, H. T.; Evans, D. F. Formation of vesicles and microemulsions in a water tetraethylene glycol dodecyl ether dodecane system. *Langmuir*. **7: 1915, 1991.**
- [62] Constantinides, P. P.; Welzel, G.; Ellens, H.; Smith, P. L.; Sturgis, S.; Yiv, S. H.; Owen, A. B. Water-in-oil microemulsions containing medium-chain fatty acids salts: Formulation and intestinal absorption enhancement evaluation. *Pharmaceutical Research*. **13: 210, 1996.**
- [63] Friberg, S. E.; Bothorel, P. Microemulsions: Structure and Dynamics. *CRC: Boca Raton*, **1988;**
- [64] Hellweg, T. Phase structures of microemulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. **7: 50, 2002.**
- [65] Tlusty, T.; Safran, S. A.; Menes R.; Strey, R. Scaling laws for microemulsions governed by spontaneous curvature. *Physical Review Letters*. **78: 2616, 1997.**

- [66] Berthod, A. Physicochemical structures of liquid disperse systems. *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. **80: 407, 1983.**
- [67] Romero, J. S. E.; Alfonso, E. F. S.; Alvarezcoque, M. C. G.; Ramos, G. R. Determination of aniline in vegetable-oils by diazotization and coupling in a microemulsion medium. *Analytica Chimica Acta*. **235: 317, 1990.**
- [68] Edlund, M.; Visser, H.; Heitland, P. Analysis of biodiesel by argon-oxygen mixed-gas inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **17: 232, 2002.**
- [69] Santos, E. J.; Herrmann, A. B.; Chaves, E. S.; Vechiatto, W. W. D.; Schoemberger, A. C.; Frescura V. L. A.; Curtius, A. J. Simultaneous determination of Ca, P, Mg, K and Na in biodiesel by axial view inductively coupled plasma optical emission spectrometry with internal standardization after multivariate optimization. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **22: 1300, 2007.**
- [70] Jesus, A.; Silva, M. M.; Vale, M. G. R. The use of microemulsion for determination of sodium and potassium in biodiesel by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta*, **74: 1378, 2008.**
- [71] Lord, C. J. Determination of trace-metals in crude-oil by inductively coupled plasma mass-spectrometry with microemulsion sample introduction. *Analytical Chemistry*. **63: 1549, 1991.**
- [72] Du, B; Wei, Q.; Xu, G. Y. Rapid determination of methylcyclopentadienyl manganese tricarbonyl in gasoline by FAAS. *Analytical Letters*, **32: 1011, 1999.**
- [73] Du, B; Wei, Q. Rapid and selective method for the spectrophotometric determination of nickel naphthenate in gasoline in a microemulsion. *Talanta*. **45: 957, 1998.**
- [74] Cassela R. J.; Barbosa B. A. R. S.; Santelli R. E.; Rangeck A. T. Direct determination of arsenic and antimony in naphtha by electrothermal atomic absorption spectrometry with microemulsion

- sample introduction and iridium permanent modifier. *Anal. Bioanal. Chem.* **379: 66, 2004.**
- [75] Brandão G. P.; Campos R. C.; Castro E. V. R.; Jesus H. C. Determination of manganese in diesel, gasoline and naphtha by graphite atomic absorption spectrometry using microemulsion medium for sample stabilization. *Spectrochim. Acta Part B.* **63: 880, 2006.**
- [76] Ozcan, M.; Akman, S. Determination of Cu, Co and Pb in gasoline by electrothermal atomic-absorption spectrometry using aqueous standard addition in gasoline-ethanol-water three-component system. *Spectrochimica Acta Part B.* **60: 399, 2006.**
- [77] Honorato, R. S.; Zagatto, E. A. G.; Lima, R. A. C.; Araújo, M. C. U. Prior assay as an approach to flow titrations. Spectrophotometric determination of iron in alloys and ores. *Analytica Chimica Acta.* **416: 231, 2000.**
- [78] Medeiros, E. P.; Nascimento, E. C. L.; Medeiros, A. C. D.; Neto, J. G. V.; Silva, E. C.; Araújo, M. C. U. Multicommutated generation of concentration gradients in a Flow Batch system for metronidazole spectrophotometric determination in drugs. *Analytica Chimica Acta.* **511: 113, 2004.**
- [79] Carneiro, J. M. T.; Honorato, R. S.; Zagatto, E. A. G. Individual sample conditioning in flow analysis. Determination of N-total in plant materials. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry.* **368: 496, 2000.**
- [80] Honorato, R. S.; Carneiro, J. M. T.; Zagatto, E. A. G. Spectrophotometric flow-batch determination of aluminum in plant tissues exploiting a feedback mechanism. *Analytica Chimica Acta.* **441: 309, 2001.**
- [81] Carneiro, J. M. T.; Dias, A. C. B.; Zagatto, E. A. G.; Honorato, R. S. Spectrophotometric catalytic determination of Fe(III) in estuarine waters using a flow-batch system. *Analytica Chimica Acta.* **455: 327, 2002.**

- [82] Almeida, L. F.; Martins, V. L.; Silva, E. C.; Moreira, P. N. T.; Araújo, M. C. U. An automatic Flow-Batch standard-addition method for sodium determination in alcohol fuel by flame photometry. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. **14: 249, 2003.**
- [83] Almeida, L. F.; Martins, V. L.; Silva, E. C.; Moreira, P. N. T.; Araujo, M. C. U. Implementation of an automatic standard addition method in a flow-batch system: application to copper determination in an alcoholic beverage by atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*. **486: 143, 2003.**
- [84] Santana, R. S.; Gaião, E.; Pimentel, M. F.; Nascimento, G.; Honorato, R. S., Araújo, M. C. U. Um sistema automático de preparação de misturas de calibração multielementar para análise por ICP-AES. *23ª Reunião Anual - Sociedade Brasileira de Química, Poços de Caldas - MG, 23 a 26 de maio de 2000.*
- [85] Visani, V. Um Sistema Automático em Fluxo Batelada para Determinação Espectrométrica Simultânea de Metais em Polivitamínicos Usando Calibração Multivariada. *UFPB, apresentado como dissertação de Mestrado, 2002.*
- [86] Lima, R. A. C.; Santos, S. R. B.; Costa, R. S.; Honorato, R. S.; Nascimento, V. B.; Araujo, M. C. U. Hardness screening of water using a Flow-Batch photometric system. *Analytica Chimica Acta*. **518: 25, 2004.**
- [87] Grunhut, M.; Centurion, M. E.; Fragoso, W. D.; Almeida, L. F.; Araújo, M. C. U.; Band, B. S. F. Flow-batch technique for the simultaneous enzymatic determination of levodopa and carbidopa in pharmaceuticals using PLS and successive projections algorithm. *Talanta*. **75: 950, 2008.**